



Vanessa Alexandra da Silva Calado

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Caracterização de Solvente Utilizado na
Produção de Fibras Acrílicas e Análise
do Impacto das suas Emissões em
Ambiente Fabril**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Paulo Correia, FISIFE SA.
Co-orientador: Prof. Doutora Ana Ramos, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio
Arguente: Doutor Rui Manuel Barata Dias
Vogal: Doutor Paulo Fernando Martins de Magalhães Correia



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2015

Caracterização de Solvente Utilizado na Produção de Fibras Acrílicas e Análise do Impacto das suas Emissões em Ambiente Fabril

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Paulo Correia, FISIFE SA.

Co-orientador: Prof. Doutora Ana Ramos, FCT/UNL

Monte da Caparica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Março, 2015

Caracterização de Solvente Utilizado na Produção de Fibras Acrílicas e Análise do Impacto das suas Emissões em Ambiente Fabril

Copyright ©

Eu, Vanessa Alexandra da Silva Calado, declaro que a Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

A elaboração desta dissertação de mestrado só foi possível graças à colaboração e apoio de diversas pessoas às quais quero manifestar os meus mais sinceros agradecimentos:

Em primeiro lugar ao Doutor Paulo Correia, meu Orientador de dissertação de Mestrado, pela oportunidade e confiança de realizar este trabalho, pela paciência e disponibilidade que sempre demonstrou, por todos os conhecimentos que me transmitiu e especialmente por toda a ajuda durante a realização do trabalho.

À Professora Doutora Ana Ramos, minha Co-orientadora de dissertação de mestrado, pela oportunidade, conselhos, orientação e preocupação que demonstrou ao longo da realização deste trabalho.

Ao Mestre Luís Vale, a quem insistentemente solicitei ajuda, e aos colegas de laboratório pelo acolhimento, por todo o apoio, acompanhamento e disponibilidade para esclarecimento de dúvidas e por toda a experiência que me passaram.

Aos meus colegas estagiários, que sempre partilhamos todas as preocupações, alegrias e dificuldades com espírito de entreaajuda.

Aos meus amigos, que sempre tiveram paciência para ouvir os meus “desabafos”, nos momentos de alegria ou de nervosismo e preocupação e pelo incentivo que me deram na conclusão desta etapa importante da vida académica.

Aos meus pais, pela confiança em mim, por me darem todo o apoio que precisei e, principalmente, pela motivação e conselhos que me transmitiram ao longo de todo o meu percurso académico. Tenho que expressar um enorme obrigada por toda a vossa dedicação e sem vocês não seria possível!

Por fim, gostaria de agradecer também à minha família por todo o apoio e educação que sempre me têm dado.

A todos, sem exceção, muito obrigada!

Vanessa Calado

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a caracterização da N,N-dimetilacetamida (DMAc) usada na produção de fibras acrílicas e o impacto das suas emissões em ambiente ocupacional.

Para a caracterização do solvente, utilizaram-se métodos convencionais para determinação do teor de contaminantes na DMAc como: ácido acético, água, dimetilamina, N,N-dimetilformamida, ferro e matéria não volátil. As amostras utilizadas no estudo foram: DMAc recuperada na área de recuperação de solvente (SR), DMAc alimentada às balanças contínuas para preparação da solução de polímero (xarope) da área de preparação de xarope (DP) e DMAc fresca adquirida a fornecedores externos. A injeção de solvente fresco no processo como *make-up* para compensação de perdas comprovou-se importante na qualidade do solvente recuperado. A média dos resultados obtidos em cada análise realizada revelou que o solvente recuperado na fábrica tem a qualidade exigida para o processo de produção de fibras acrílicas.

Em relação às emissões de DMAc para o ar ambiente fabril, os locais onde se efetuaram as recolhas - área de extrusão, preparação de xarope, recuperação de solvente e instalação piloto - eram propícios a emissões de DMAc para o ar ambiente. Os estudos realizados comprovaram que a área de extrusão era a que apresentava valores médios de emissões de DMAc mais elevados, nomeadamente os corredores entre as máquinas de extrusão (SPM), obtendo-se o maior valor entre a SPM 5 e 6. Os valores elevados de emissões obtidos na área SP foram frequentemente motivados por falhas no controle manual do sistema de exaustão, recomendando-se veementemente a implementação futura de um sistema de controlo automático.

O método de recolha de DMAc do ar revelou-se inadequado quando os períodos de amostragem eram curtos, ou seja, nas recolhas durante o arranque da SPM na instalação piloto e na abertura do *Pan-dryer* e dos filtros prensa.

Palavras-chave: Caracterização de solvente, emissões, N,N-dimetilacetamida, DMAc, fibras acrílicas.

Abstract

This study aimed to characterize the N, N-dimethylacetamide (DMAc) used in the production of acrylic fibers, as well as the impact of its emissions in occupational environment.

For this solvent characterization, conventional methods for determining the content of N,N-dimethylacetamide typical contaminants, such as acetic acid, water, dimethylamine, N,N-dimethylformamide, iron and non-volatile matter were used. The samples used in the study were: DMAc recovered in the solvent recovery area (SR), DMAc fed to the continuous scales for the preparation of the polymer solution (dope) in dope preparation area (DP) and fresh DMAc acquired to external suppliers. The fresh solvent injection in the process as make-up for losses compensation proved to be important for the quality of the recovered solvent. The average of results for each analysis showed that the solvent recovered in the plant has the quality required for the acrylic fiber production process.

Regarding DMAc emissions into plant areas environment, the plant locations where air sampling was carried out - spinning, dope preparation, solvent recovery and pilot plant - were amenable to DMAc emissions to the ambient air. Undergone studies have shown that spinning area was the one with higher DMAc emission values, namely in the halls between spinning machines (SPM), being the highest obtained value between SPM 5 and 6. The high DMAc emission values in SP area were often caused by failures in the manual control of the exhaust system. The future implementation of an automated control system is highly recommended.

DMAc collection method in environmental air was found inadequate in short sampling periods, namely samplings during pilot line SPM startup and in the Pan-dryer and filter press opening.

Keywords: Characterization of solvent, emissions, N, N-dimethylacetamide, DMAc, acrylic fibers.

Lista de Abreviaturas

Abs	Absorvância
AC	Ácido acético
ACGIH	<i>American Conference of Governmental Industrial Hygienists</i>
AN	Acrilonitrilo
AV	Acetato de Vinilo
DIW	Água desionizada
DMA	Dimetilamina
DMAc	N,N-dimetilacetamida
DMF	N,N-dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DP	Área de preparação de xarope
IP	Instalação Piloto
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LC	Limite central
LD 50	Concentração letal
LIC	Limite inferior de controlo
LIE	Limite inferior de especificação
LSC	Limite superior de controlo
LSE	Limite superior de especificação
NMA	N-metilacetamida
RW	Água recuperada
SP	Área de extrusão
SPM	Máquina de extrusão (<i>Spinning Machine</i>)
SR	Área de recuperação de solvente
VM	Valor médio

Índice

1	Introdução	1
2	Estado de Arte	2
2.1	N,N-dimetilacetamida (DMAc)	2
2.2	Exposição Ocupacional à N,N-Dimetilacetamida	4
2.3	Produção de Fibras Acrílicas	7
2.3.1	Mercado de Fibras Acrílicas	8
2.4	Produção de Fibras acrílicas na FISIFE	9
2.4.1	Descrição Detalhada das Áreas Relevantes	14
3	Procedimento Experimental e Técnicas Analíticas	22
3.1	Estudo comparativo	22
3.1.1	Determinação da Concentração de Ácido Acético	22
3.1.2	Determinação da Concentração de Água	23
3.1.3	Determinação de Dimetilamina (DMA) pelo Método Colorimétrico	24
3.1.4	Determinação de Dimetilamina (DMA) por Cromatografia Iônica	27
3.1.5	Determinação de N,N-dimetilformamida (DMF) pelo Método de Cromatografia Gasosa	28
3.1.6	Determinação do Ferro na DMAc	29
3.1.7	Determinação da Concentração em N,N-dimetilacetamida	30
3.1.8	Determinação da Cor APHA	30
3.1.9	Determinação do Teor de Sólidos	30
3.2	Determinação de DMAc no Ar por Espectrofotometria UV	31
4	Apresentação e Discussão de Resultados	34
4.1	Caracterização do Solvente	34
4.1.1	Concentração de Ácido Acético	35
4.1.2	Concentração de Água	37
4.1.3	Concentração de Dimetilamina	39
4.1.4	Concentração de N,N-Dimetilformamida	41
4.1.5	Concentração de Ferro	43
4.1.6	Índice de Refração	44
4.1.7	Cor APHA	45
4.1.8	Teor de Sólidos	45
4.2	Emissões de DMAc para o Ar em Ambiente Fabril	46

4.2.1	Área de Extrusão da Fibra (SP)	46
4.2.2	Área de Preparação do Xarope (DP)	53
4.2.3	Área de Recuperação de Solvente (SR)	56
4.2.4	Instalação Piloto	57
4.2.5	Avaliação da Robustez do Método de Recolha	58
5	Conclusões	63
6	Proposta de Trabalho Futuro.....	66
8	Referências.....	67
9	Anexos.....	69
9.1	Propriedades Químicas e Físicas da N,N-dimetilacetamida.....	69
9.2	Informação de Segurança	70
9.3	Dedução da Equação Utilizada no Cálculo da Concentração de DMAc no Ar	71
9.4	Tabelas Relativas ao Estudo Comparativo	73
9.5	Tabelas Relativas às Emissões de DMAc para o Ar.....	81
9.5.1	Área de Extrusão (SP)	81
9.5.2	Área de Preparação do Xarope (DP)	89
9.5.3	Área de Recuperação de Solvente (SR)	90
9.5.4	Instalação Piloto	91

Índice de Tabelas

Tabela 3.1- Erro associado ao Espectrofotómetro <i>HITACHI® U-2010</i> . Adaptado do manual do equipamento.....	30
Tabela 4.1-Especificação técnica e comercial da N,N-dimetilacetamida comprada ao fornecedor	35
Tabela 4.2- Valores limite correspondentes à qualidade do solvente recuperado pela instalação fabril.....	35
Tabela 4.3- Valores obtidos no cálculo dos limites de controlo para a DMF no solvente recuperado e no solvente alimentado às balanças da área DP	42
Tabela 4.4- Limites de especificação utilizados na análise dos resultados relativos às emissões de N,N-dimetilacetamida para o ar.....	46
Tabela 4.5- Concentração de DMAc obtida no primeiro teste realizado em laboratório	59
Tabela 4.6- Resultados do teste ao material utilizado nas recolhas de DMAc no ar	60
Tabela 4.7-Resultados do segundo teste em laboratório para verificar a robustez do método .	60
Tabela 4.8- Valores das amostragens realizadas numa zona isenta de DMAc	61
Tabela 4.9- Perdas obtidas durante o terceiro teste de verificação de robustez do método de recolha.....	62
Tabela 9.1- Propriedades químicas e físicas da DMAc fonte: [1] [2]	69
Tabela 9.2- Propriedades térmicas da DMAc fonte: [1]	69
Tabela 9.3- Informações de segurança relativos à N,N-dimetilacetamida fonte: [26]	70
Tabela 9.4- Resultados experimentais da concentração de ácido acético na N,N-dimetilacetamida.....	73
Tabela 9.5- Resultados experimentais obtidos para a quantidade de água na N,N-dimetilacetamida.....	74
Tabela 9.6- Resultados experimentais da concentração de dimetilamina na N,N-dimetilacetamida.....	75
Tabela 9.7- Resultados experimentais da concentração de N.N-dimetilformamida na N,N-dimetilacetamida.....	76
Tabela 9.8- Resultados experimentais obtidos para a determinação da concentração de ferro na N,N-dimetilacetamida	77
Tabela 9.9- Resultados experimentais obtidos para o índice de refração da N,N-dimetilacetamida.....	78
Tabela 9.10-Resultados experimentais obtidos da cor APHA do solvente DMAc.....	79
Tabela 9.11-Resultados experimentais obtidos para a quantidade de sólidos, em percentagem, na DMAc.....	80
Tabela 9.12- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar na sala de JET's da área SP.....	81
Tabela 9.13- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar na sala de Preparação de Dispersões de Pigmentos da área SP	82

Tabela 9.14- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no Pannel da área SP	83
Tabela 9.15- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 1 e 2 da área SP	85
Tabela 9.16- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 3 e 4 da área SP	85
Tabela 9.17- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 5 e 6 da área SP	86
Tabela 9.18- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 7 e 8 da área SP	87
Tabela 9.19- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 9 e 10 da área SP	88
Tabela 9.20- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar na Sala de Controlo da área DP	89
Tabela 9.21- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar nos filtros prensa, em funcionamento normal, da área DP	89
Tabela 9.22- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar nos filtros prensa, na abertura e troca de panos, da área DP	89
Tabela 9.23- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar junto ao <i>Pan-Dryer</i> , funcionamento normal, da área SR	90
Tabela 9.24- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar junto ao <i>Pan-Dryer</i> , durante a abertura, da área SR	90
Tabela 9.25- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar na SPM, em funcionamento cruzeiro, da instalação piloto	91
Tabela 9.26- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no arranque da SPM da instalação piloto	91

Índice de Figuras

Figura 2.1- Estrutura química da N,N-dimetilacetamida (esquerda) e respetiva estrutura em 3D (direita) fonte: [1] [2].	2
Figura 2.2-Estrutura do éster utilizado na produção de DMAc. Onde R é H, CH ₃ , C ₂ H ₅ ou C ₃ H ₇ e R ¹ é CH ₃ , C ₂ H ₅ ou C ₃ H ₇ fonte: [9].	4
Figura 2.3- Proposta da via metabólica da N,N-dimetilacetamida em humanos. Adaptado: [10].	6
Figura 2.4-Consumo industrial de fibras acrílicas no mundo (fonte: 2000-2010: [17] 2011-2014: [18]).	9
Figura 2.5-Evolução da capacidade da FISIFE S.A. desde a abertura até à atualidade (fonte: 1976-2006: [19]).	10
Figura 2.6- Diagrama do processo da FISIFE, SA.	11
Figura 2.7- Percurso do solvente na produção de fibras acrílicas.	14
Figura 3.1- Karl Fischer <i>Metrohm® Automat E547</i> utilizado na medição do teor em água no solvente.	23
Figura 3.2- Karl Fischer <i>Mettler Toledo® V20</i> utilizado na medição do teor em água no solvente.	23
Figura 3.3- Cromatógrafo iónico da marca <i>SHIMADZU® Prominence</i> .	27
Figura 3.4- Cromatógrafo GC FID da marca <i>Hewlett Packard® HP 5890</i> com injetor automático e integrador acoplados.	28
Figura 3.5- Espectrofotómetro <i>HITACHI® U-2010</i> .	29
Figura 3.6- Banho de água <i>HAAKE® FK 2</i> e Refratómetro de Abbe <i>ATAGO® DR-A</i> .	30
Figura 3.7- Montagem utilizada na recolha de DMAc no ar nas diversas áreas.	32
Figura 3.8- Bomba de ar <i>SKC® 224-PCMTX8</i> e calibrador eletrónico <i>Mesalabs Drycal® Defender 510</i> .	32
Figura 4.1-Valores obtidos para a concentração de ácido acético na N,N-dimetilacetamida recuperada de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.	36
Figura 4.2- Valores obtidos para a concentração de ácido acético na N,N-dimetilacetamida alimentada às balanças da área DP de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.	36
Figura 4.3- Valores obtidos para a concentração de ácido acético na N,N-dimetilacetamida do lote de fornecedor de Dezembro 2014 a Dezembro 2015.	37
Figura 4.4- Valores obtidos para a concentração de água na N,N-dimetilacetamida recuperada de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.	38
Figura 4.5- Valores obtidos para a concentração de água na N,N-dimetilacetamida alimentada às balanças da área DP de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.	38
Figura 4.6- Valores obtidos para a concentração de água na N,N-dimetilacetamida do lote de fornecedor de Dezembro 2014 a Dezembro 2015.	39
Figura 4.7- Valores obtidos para a concentração de dimetilamina na N,N-dimetilacetamida recuperada de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.	40

Figura 4.8- Valores obtidos para a concentração de dimetilamina na N,N-dimetilacetamida alimentada às balanças da área DP de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.	40
Figura 4.9- Valores obtidos para a concentração de dimetilamina na N,N-dimetilacetamida de fornecedor desde Dezembro 2014 a Dezembro 2015.	41
Figura 4.10- Carta de controlo de observações individuais para a concentração de N,N-dimetilformamida na DMAc recuperada desde Novembro 2014 a Fevereiro 2015.	42
Figura 4.11- Carta de controlo de observações individuais para a concentração de N,N-dimetilformamida na DMAc alimentada às balanças na área DP de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.	42
Figura 4.12- Valores obtidos para a concentração de N,N-dimetilformamida na DMAc de fornecedor.	43
Figura 4.13- Valores obtidos para o índice de refração da DMAc recuperada de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.	44
Figura 4.14- Valores obtidos para o índice de refração da DMAc alimentada às balanças na área DP de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.	44
Figura 4.15- Valores obtidos para o índice de refração da DMAc de fornecedor de Dezembro 2014 a Dezembro 2015.	45
Figura 4.16- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar na sala de JET's da área SP.	47
Figura 4.17- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar na Sala de Preparação de Dispersões de Pigmentos da área SP.	48
Figura 4.18- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no Painel da área SP.	48
Figura 4.19- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 1 e 2 na área SP.	49
Figura 4.20- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 3 e 4 da área SP.	50
Figura 4.21- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 5 e 6 da área SP.	51
Figura 4.22- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 7 e 8 da área SP.	52
Figura 4.23- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 9 e 10 da área SP.	53
Figura 4.24- Resultados obtidos para a concentração de DMAc no ar na sala de controlo da área DP.	54
Figura 4.25- Resultados obtidos para a concentração de DMAc no ar filtros prensa, em funcionamento normal, na área DP.	55
Figura 4.26- Resultados obtidos para a concentração de DMAc no ar filtros prensa, na abertura e troca de panos, na área DP.	55

Figura 4.27- Comparação entre os valores obtido para a concentração de DMAc no ar no <i>Pan-dryer</i> em funcionamento normal e quando se efetua a abertura para remoção de sólidos.	56
Figura 4.28- Emissões de DMAc para o ar na instalação piloto, junto à máquina de <i>spinning</i> , em funcionamento cruzeiro.	57
Figura 4.29- Emissões de DMAc para o ar na instalação piloto, junto à máquina de <i>spinning</i> , no arranque da máquina.	58
Figura 4.30- Montagem utilizada no primeiro teste de robustez do método utilizado.	59
Figura 4.31- Montagem utilizada para verificação do método de recolha de DMAc no ar.	60
Figura 4.32- Visão pormenorizada do interior do recipiente fechado.	60
Figura 4.33- Condensação de vapor nas paredes do recipiente plástico.	61
Figura 4.34- Condensação no tubo de recolha de ar.	61

1 Introdução

A N,N-dimetilacetamida é um solvente que se utiliza bastante na indústria de produção de fibras acrílicas. Como tal, sendo um composto químico, as suas emissões são nocivas para os operários que estão diariamente em contacto com este solvente. Assim, a sua monitorização e análise é importante e foi a base da motivação neste trabalho.

Um dos objetivos do presente trabalho era verificar se a qualidade do solvente (DMAc) recuperado pela fábrica, na área de recuperação de solvente, está de acordo com os *standards* de qualidade requeridos pelo processo produtivo.

O estudo das emissões da N,N-dimetilacetamida para o ar, em zonas de maior libertação deste composto, também é importante no contexto do trabalho para uma avaliação das zonas de maior risco de exposição ao solvente.

2 Estado de Arte

2.1 N,N-dimetilacetamida (DMAc)

N,N-dimetilacetamida (DMAc) é um solvente polar e higroscópico. Este solvente é completamente miscível em água, esteres, éteres, cetonas e compostos aromáticos. Em alifáticos insaturados é muito solúvel mas em alifáticos saturados a sua solubilidade é limitada. À temperatura ambiente este solvente é líquido [1].

As principais propriedades da N,N-dimetilacetamida são:

- Fórmula molecular: C_4H_9NO [1]
- Massa molar: 87,12 g/mol [1]
- Densidade (25°C): 0,94 [2]
- Massa específica (20°C): 942 kg/m³ [1]
- Viscosidade (20°C): 1,02 mPa.s [1]
- Ponto de ebulição: 166°C [1]
- Ponto de fusão: -20°C [1]
- Índice de refração: 1,4380 [1]

As restantes propriedades do solvente estão listadas no Anexo 9.1 (Tabela 9.1 e 9.2). A sua estrutura química está representada na Figura 2.1.

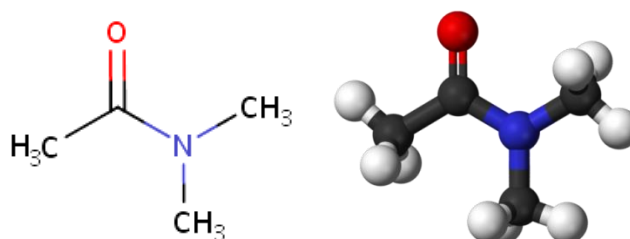
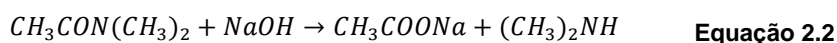
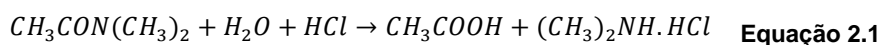


Figura 2.1- Estrutura química da N,N-dimetilacetamida (esquerda) e respetiva estrutura em 3D (direita) fonte: [1] [2].

A DMAc é utilizada como catalisador em diversas reações, devido à sua polaridade. O seu ponto de ebulição elevado permite que as reações sejam realizadas em gamas de temperatura mais elevadas do que outros solventes, sem a necessidade de operar sob pressão [3].

A N,N-dimetilacetamida reage sob condições apropriadas e na presença de alguns compostos. Por exemplo, hidrolisa na presença de um ácido forte segundo a Equação 2.1, saponifica na presença de bases fortes como mostra a Equação 2.2 e sofre transesterificação na presença de iões de hidrogénio representada na Equação 2.3 [1].





A N,N-dimetilacetamida é utilizada em inúmeras áreas como no fabrico de produtos farmacêuticos, por exemplo antibióticos. Devido à sua polaridade aprótica, a N,N-dimetilacetamida pode-se utilizar como excipiente para produtos farmacêuticos humanos e veterinários. Os agroquímicos como fertilizantes, pesticidas, entre outros, podem ser produzidos com DMAc, assim como produtos de química fina. A DMAc é também utilizada como intermediário para a síntese de algumas substâncias [3].

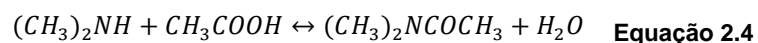
Outra grande utilização da N,N-dimetilacetamida é a produção de fibras acrílicas e de elastano à base de poliuretano. Este solvente ajuda na produção do xarope e processo de extrusão da fibra por via húmida ou por evaporação do solvente num fluxo de ar ou gás inerte (extrusão por via seca). Assim, obtém-se filamentos muito finos de fibra [1] [3].

O processamento de fibras acrílicas por extrusão por via húmida requer o uso da melhor tecnologia de recuperação de solvente, de modo a que a maior parte deste produto seja recuperada. Desta forma, a produção de N,N-dimetilacetamida serve apenas para recolocar perdas do solvente durante o processo [4].

A DMAc é também utilizada na produção de revestimentos para uso industrial e filmes, juntamente com resinas de poli-imida. É um bom solvente para produção de membranas de diálise baseadas em polisulfonas e, em conjunto com outros solventes (por exemplo, diclorometano), atua como decapante de tintas e vernizes. Outras utilizações incluem a produção de fibras de celulose pela mistura com cloreto de lítio, aplicações petroquímicas e desenvolvimento científico [1] [3].

A DMAc pode ser produzida a partir de vários compostos, por exemplo, anidrido acético e N,N-dimetilformamida ou por reação entre dimetilamina e ácido acético, acetato de metilo ou anidrido acético [5] [6].

A reação para produção de DMAc mais importante no contexto deste trabalho é entre a dimetilamina e ácido acético, segundo a Equação 2.4, na presença de água. Em consequência das ligações de hidrogénio formadas entre ácido acético e N,N-dimetilacetamida, o ácido acético torna-se um contaminante no produto, formando misturas azeotrópicas [7] [8].



Alternativamente ao ácido acético, pode-se formar DMAc a partir de dimetilamina e um éster sob a forma ilustrada na Figura 2.2 (acetato de metilo, por exemplo).

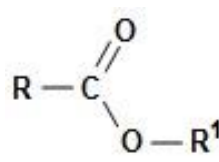
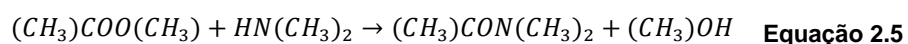


Figura 2.2-Estrutura do éster utilizado na produção de DMAc. Onde R é H, CH₃, C₂H₅ ou C₃H₇ e R¹ é CH₃, C₂H₅ ou C₃H₇ fonte: [9].

Esta reação ocorre com dimetilamina em excesso, de forma a converter todo o acetato de metilo, numa coluna de enchimento e tem como subproduto o álcool metílico, que pode ser comercializado (Equação 2.5).



No processo referido anteriormente (Equação 2.4), é produzida água como subproduto de reação, a qual tem menor valor comercial.

Nesta reação (Equação 2.5) também é necessária a presença de água ou outro solvente para que ocorra a reação. Quando é usada água, a concentração tem que ser otimizada porque a água faz com que o acetato de metilo hidrolise e origine ácido acético e metanol. O ácido acético é uma impureza no processo e assim não é desejável. Outros diluentes podem ser usados como o álcool metílico, dioxano ou etilenoglicol sem afetar a reação. No entanto, o dioxano e etilenoglicol complicam o processo de recuperação do produto e o rendimento económico do processo [9].

2.2 Exposição Ocupacional à N,N-dimetilacetamida

No contexto deste trabalho é importante referir os perigos associados à exposição dos colaboradores das fábricas produtoras de fibras acrílicas à N,N-dimetilacetamida. A DMAc é absorvida por contacto com a pele, oralmente e por inalação. É considerada pouco irritante para a pele e relativamente aos olhos tem um grau de irritação leve a moderado. Este composto tem baixa toxicidade por ingestão, mas é classificada perigosa quando inalada ou em contacto dermatológico. Os principais efeitos relatados por exposição elevada ao solvente são danos no fígado, dores de cabeça, problemas a nível do trato respiratório superior, problemas gástricos e distúrbios nervosos. Estudos em animais não deram indicação de efeitos prejudiciais à fertilidade dos animais paternos. Em relação ao desenvolvimento, DMAc é considerada tóxica, podendo causar malformações do feto [4] [10].

A N,N-dimetilacetamida não é considerada mutagénica, pois não mostrou efeitos em testes *in vitro* e *in vivo*. Em termos ambientais, a N,N-dimetilacetamida não foi considerada muito tóxica para organismos aquáticos como peixes, bactérias e *Daphnias*, sendo as espécies mais sensíveis as algas verdes *Scenedesmus* [4].

Estudos realizados em ratos através de ingestão de água contaminada com DMAc durante 2 anos e inalação durante 18 meses demonstraram que o composto não é cancerígeno [4].

Atualmente, já foram realizados vários estudos da exposição ocupacional à N,N-dimetilacetamida. O composto N-metilacetamida é considerado um bom bio marcador para a monitorização da exposição profissional à DMAc [10].

Um estudo publicado em 2003 por L. Perbellini e colaboradores foi realizado em três etapas para testar, durante a primeira fase, 223 trabalhadores expostos a baixas concentrações ambientais (mediana não superior a 1,5 ppm) de DMAc, sendo as amostras de urina fornecidas no fim de um turno de trabalho. Apesar da baixa concentração de DMAc do meio ambiente, cerca de 20% da concentração de N-metilacetamida (NMA) na urina foi superior a 30 mg/g de creatinina. Esta concentração de NMA está acima do limite imposto de 30 mg/g de creatinina pela *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH). As concentrações mais elevadas de solvente modificado e NMA foram encontrados na urina dos trabalhadores recentemente envolvidos no arranque de máquinas.

A segunda e terceira fases do estudo foram destinadas a perceber a absorção de DMAc pela pele ou por inalação.

A segunda fase do estudo foi dirigida para a absorção de DMAc em 35 de 36 trabalhadores. As amostras de urina foram analisadas no início do turno, no meio do turno (depois do arranque das máquinas de *spinning*) e no fim do turno. Também nesta fase foram testadas a utilização de máscaras protetoras e de luvas pelos colaboradores. Os resultados biológicos e ambientais confirmaram que a concentração de DMAc no ar era baixa. Em períodos curtos, menos de cinco minutos, os níveis eram entre 5-10 ppm.

A terceira fase do estudo teve como objetivo verificar se no fim do turno trocar de roupa e tomar banho reduziria a quantidade de DMAc absorvida.

As duas últimas fases do estudo permitiram concluir que a absorção dérmica de DMA é elevada.

Se os colaboradores tomarem banho e trocarem de roupa no final do turno de trabalho, a concentração de NMA na urina teve valores inferiores a 30 mg/g de creatinina, o que assegura que a absorção dérmica de DMA não continua.

Em algumas amostras de urina, surgiu um novo metabolito da N,N-dimetilacetamida que nunca tinha sido identificado em seres humanos e animais, o ácido S-acetamidometil-mercaptúrico. Este composto é formado segundo a via metabólica representada na Figura 2.3.

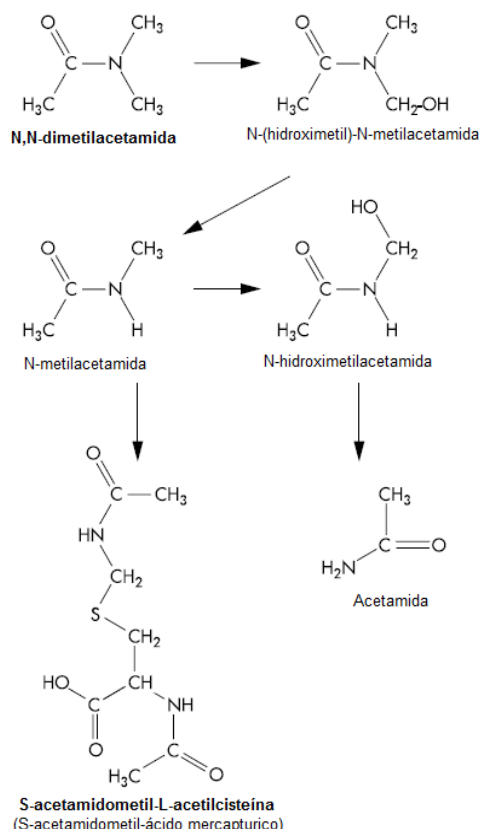


Figura 2.3- Proposta da via metabólica da N,N-dimetilacetamida em humanos. Adaptado: [10].

O aparecimento deste metabolito também permitiu concluir que a DMAc pode ser menos perigosa para humanos e animais do que a DMF porque não forma o composto metilisocianato.

As principais conclusões do estudo foram que, mesmo em baixas concentrações ambientais de DMAc, a absorção cutânea pode ser considerável e NMA na urina é um bom bio marcador para monitoramento ocupacional de exposição ao solvente [10].

Em termos de alterações da função hepática em humanos, também já foram realizados vários estudos. Um estudo que foi elaborado a colaboradores de uma fábrica produtora de fibra acrílica demonstrou que as concentrações de DMAc no ar são maiores na área da extrusão. As recolhas de urina foram feitas todos os dias depois do trabalho ou ao fim de semana. A alteração da função hepática foi de 12,4% em 61,1% de trabalhadores após 1 ano à exposição ao solvente DMAc [11].

Num outro estudo realizado em humanos observou-se insuficiência hepática em 19 de 41 trabalhadores que trabalharam de 2 a 10 anos numa área de extrusão de fibra acrílica. Foram também referidos problemas a nível do trato respiratório superior, problemas gástricos e distúrbios nervosos [4].

A absorção cutânea foi testada em voluntários humanos, concluindo-se que os vapores de DMAc são significativamente absorvidos pela pele [4].

A exposição ocupacional dos trabalhadores é essencialmente por via respiratória e cutânea. Como forma de prevenção, é colocado um sistema de extração na zona das máquinas de extrusão da fibra e é recomendado o uso de luvas protetoras e máscara com filtros apropriados a vapores orgânicos em situações de maior contacto com o solvente. A exposição ao consumidor é insignificante, pois ensaios a fibras acrílicas têxteis comprovam que existe um valor residual entre 0,01% e 0,001% [4].

Em termos legais, no *capítulo II, secção I, Artigo 4º do Diário da República 1.ª série - N.º 26 - 6 de fevereiro de 2012* os valores limite recomendados de exposição à N,N-dimetilacetamida são de 10 ppm para um período de oito horas e 20 ppm para períodos de curta duração (15 minutos).

Em relação às informações de segurança principais relativas ao solvente DMAc, como as medidas de precaução, segurança, recomendação e perigos ilustram-se na Tabela 9. do Anexo 9.2.

2.3 Produção de Fibras Acrílicas

As fibras acrílicas são fibras não naturais sintéticas obtidas por polímeros sintetizados quimicamente. O homem pré-histórico usava peles de animais para fazer roupa e acessórios para se proteger dos elementos da natureza. A transição para tecidos sintéticos foi um desenvolvimento gradual da fiação e tecelagem artesanal. A fiação natural de fibra para fio e tecelagem de tecido teve início em civilizações antigas na China, Egito e na América do sul em 3000 A.C. Neste período, as fibras usadas para a fiação eram fibras celulósicas provenientes de plantas (algodão), seda e lã [12].

Em 1893, Moreau relatou dois métodos para a síntese de acrilonitrilo e um ano mais tarde a sua polimerização. Pouco antes da segunda guerra mundial Herbert Rein, da I. G. Farben Industrie, na Alemanha, conseguiu realizar a extrusão de fibra a partir de uma solução de polímero em soluções coagulantes aquosas. Em meados de 1950, a empresa DuPont foi a primeira a produzir à escala industrial fibra acrílica comercial sob o nome Orlon, com tecnologia de extrusão por via seca (*dry spinning*) e utilizando como solvente a N,N-dimetilformamida [12] [13].

Os processos de polimerização iniciaram-se em modo descontínuo ou semidescontínuo. No entanto, nos últimos anos, quase todos os principais produtores de fibras acrílicas usam o processo em modo contínuo em suspensão aquosa [13].

A produção comercial de fibras acrílicas começa com a polimerização radicalar do acrilonitrilo. Dependendo das propriedades requeridas na fibra, pode-se adicionar um co monómero, sendo os mais usados acrilato de metilo ou acetato de vinilo. Os métodos de polimerização podem ser, entre outros, em dispersão aquosa (o mais aplicado), e em solução. Neste caso, do produto da polimerização é usado diretamente como xarope para extrusão.

Depois de produzido o polímero, prepara-se o xarope para a extrusão da fibra. A extrusão pode ser por via húmida (*wet spinning*) ou por via seca (*dry spinning*), com auxílio de solventes [12].

Na extrusão por via húmida, a solução é bombeada através de fieiras (*spinnerets*) que estão contidos num banho de solvente com um coagulante. O solvente difunde-se da solução de polímero para a solução coagulante e o não solvente da solução coagulante difunde-se em sentido contrário, o que provoca a coagulação do polímero na forma de um feixe de filamentos contínuos. Quando é utilizado um banho de líquido não penetrante na estrutura dos filamentos, tais como polietileno glicol, apenas ocorre a difusão para o exterior dos filamentos, podendo ocorrer gelificação. A solução coagulante é continuamente alimentada ao banho de extrusão, para manter a concentração constante. Os filamentos emergem do banho e são submetidos a sucessivos tratamentos.

Os solventes utilizados são N,N-dimetilformamida (DMF), DMAc, dimetilsulfóxido (DMSO), tiocianato de sódio e ácido nítrico, sendo o mais utilizado DMAc.

No caso da FISIFE, o solvente utilizado é DMAc e a água atua como coagulante (não-solvente) [12].

Na linha de extrusão, são ainda aplicados corantes nas cubas *gel-dyeing* (quando necessário) e produtos de acabamento. Por fim, as fibras são frisadas e embaladas.

2.3.1 Mercado de Fibras Acrílicas

As fibras acrílicas são usadas para fabricar diversos tipos de materiais. As suas propriedades mais importantes são a boa capacidade de tingimento, boa resistência à luz, boa resistência à abrasão, excelente resistência à exposição ambiental, alta resistência a manchas e fácil limpeza. Os pontos fracos das fibras acrílicas, em comparação com outras fibras sintéticas, são a limitada estabilidade da cor com a temperatura e o alto custo de produção [12] [13].

As fibras acrílicas têxteis servem para fabricar malhas, vestuário de desporto e de trabalho, decoração e artigos de pelo, enquanto que as fibras acrílicas técnicas são empregadas na construção de vias rodoviárias, na construção civil, filtros industriais, indústria de papel e equipamento automóvel [14].

O consumo mundial de fibras acrílicas está representado na Figura 2.4. É de notar que houve um decréscimo do consumo de fibras acrílicas a partir de 2004, pois perderam quota de mercado para outros concorrentes, como fibras de poliéster, celulose, algodão e *nylon* em algumas aplicações finais, como, por exemplo, vestuário, artigos de decoração e aplicações industriais. O principal fator da perda de mercado é o preço das fibras acrílicas em relação às outras fibras, especialmente as de poliéster [15].

O custo de produção das fibras acrílicas também depende da disponibilidade de propileno e dos custos de conversão do acrilonitrilo [16].

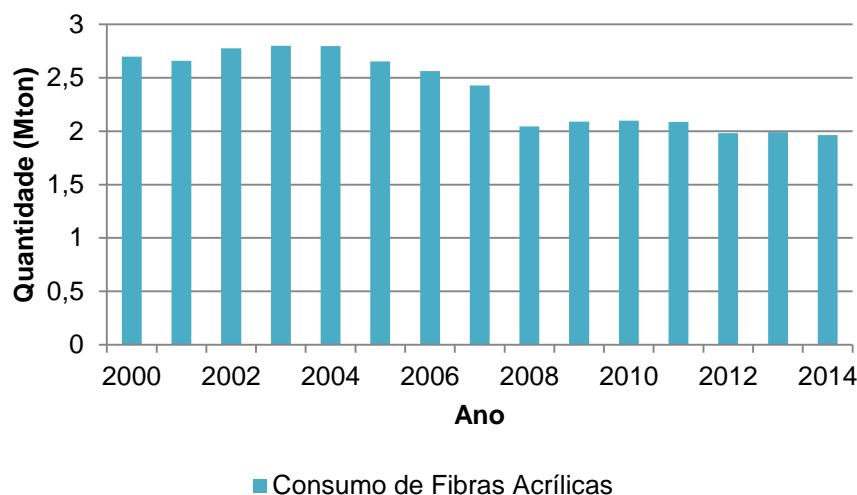


Figura 2.4-Consumo industrial de fibras acrílicas no mundo (fonte: 2000-2010: [17] 2011-2014: [18]).

Em 2013, a produção de fibras acrílicas estava concentrada na Ásia com 60% da produção mundial e na Europa e Médio Oriente com 35% [15].

O mercado de fibras acrílicas tem tendência a ter atualmente um crescimento muito lento porque a procura por têxteis nos países desenvolvidos está a estagnar e as fibras de poliéster e celulose são cada vez mais competitivas em relação às acrílicas. Os fabricantes de fibras acrílicas estão concentrados na inovação de forma a contornar a fase de maturidade do ciclo de vida do produto, como por exemplo em fibras antimicrobianas, retardantes de chama e tingimento *gel-dyeing*. Também as fibras técnicas têm cada vez mais vantagens para mercados específicos [15] [16].

2.4 Produção de Fibras acrílicas na FISIFE

A FISIFE foi criada em 1973, e iniciou a produção de fibra acrílica em 1976 com a capacidade nominal de 12.500 ton/ano. Esta empresa está situada no Lavradio, em Portugal e surgiu de uma *joint-venture* entre a Companhia União Fabril (CUF) e o grupo japonês *Mitsubishi Rayon Company*. Em 1987, entrou em funcionamento a Fiação *Open End*, o que permitiu estudar, otimizar e aperfeiçoar a fibra. Os principais produtos são fibras técnicas e fibras têxteis. Esta empresa é essencialmente exportadora, sendo que mais de 99% da sua produção é enviada para a União Europeia, América do Norte, África, Ásia e América Latina.

Em Setembro de 2012, o grupo alemão SGL, o maior produtor europeu de fibras de carbono, adquiriu 100% do capital da FISIFE. Com o surgimento de novas aplicações para fibras acrílicas e necessidade dos mercados atuais, a empresa começou a desenvolver precursores de fibra de carbono. O Grupo SGL investiu na produção deste precursores e atualmente uma linha de produção de fibras têxteis foi reconvertida para a produção destas novas fibras [14].

A evolução da capacidade da empresa ao longo dos anos está representada na Figura 2.5.

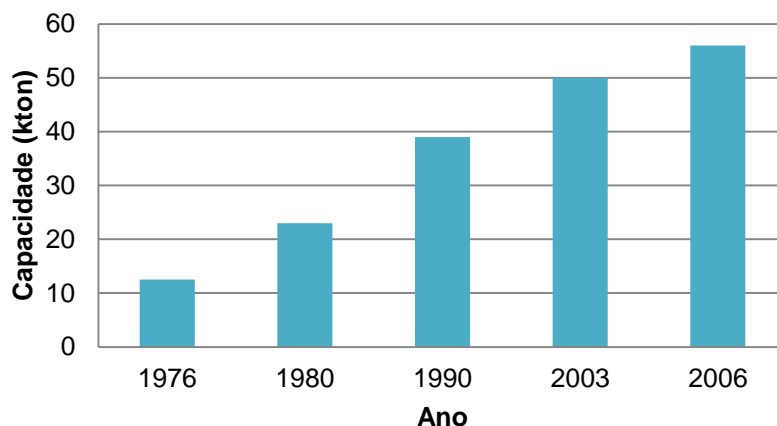


Figura 2.5-Evolução da capacidade da FISIFE S.A. desde a abertura até à atualidade (fonte: 1976-2006: [19]).

Os principais concorrentes da FISIFE, produtores de fibras acrílicas, são AKSA na Turquia que produz 300 kton/ano e é o maior produtor mundial de fibras acrílicas e a DRALON na Alemanha que tem duas fábricas Dormagen - 120 kton/ano + Lingen - 55 kton/ano [17].

A tecnologia usada na produção de fibras na FISIFE é a tecnologia Monsanto, com extrusão por via húmida (*Wet Spun*), caracterizada por grande estabilidade nos parâmetros de qualidade, grande flexibilidade e bom desempenho em termos energéticos e ambientais.

O processo de produção de fibra acrílica envolve várias operações, que estão divididas em diversas áreas fabris (Figura 2.6). Essas áreas são designadas pelas seguintes siglas:

- Área de Polimerização Contínua (CP – *Continuous Polymerization*);
- Parque de Silos (PS – *Polymer Storage*);
- Área de Preparação de Xarope (DP – *Dope Preparation*);
- Área de Extrusão (SP – *Spinning*);
- Área de Corte e Embalagem (CB – *Cut & Baling*);
- Área de Conversão de Cabo (TT – *Tow-to-Top*);
- Área de Fiação *Open-End* (OE – *Open End*);
- Área de Recuperação de Solvente (SR – *Solvent Recovery*);
- Parque de Tanques (TF – *Tank Farm*);
- Área de Utilidades (UT – *Utilities*).

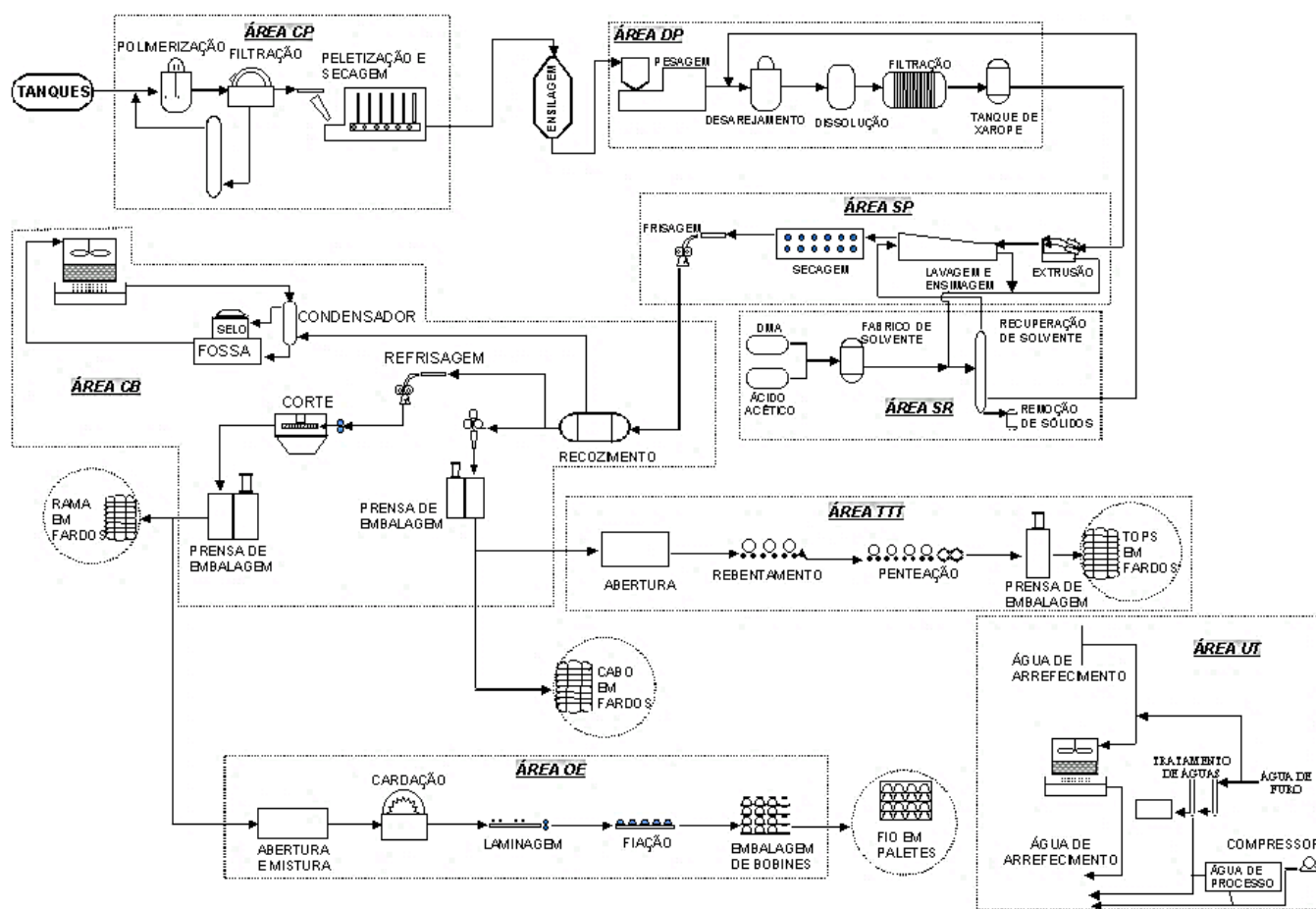


Figura 2.6- Diagrama do processo da FISIFE, SA.

As fibras acrílicas são produzidas em diversas etapas. Primeiro ocorre a polimerização, depois a preparação de xarope e por fim a extrusão da fibra e embalagem. Em todo o processo há recuperação de solvente. Em seguida é apresentado um resumo do funcionamento das áreas ilustradas na Figura 2.6.

- **Área de Polimerização Contínua (CP – Continuous Polymerization)**

Ocorre a reação de polimerização em suspensão aquosa, tendo como co monómeros Acrilonitrilo (AN) e Acetato de Vinilo (AV). Os monómeros que não reagiram são separados da suspensão aquosa por destilação sob vácuo numa coluna de *stripping*. A suspensão aquosa de polímero segue para um filtro rotativo de vácuo, onde o polímero é filtrado e lavado. Os filtrados e águas de lavagem são destilados para retirar os monómeros não reagidos remanescentes. O polímero húmido é em seguida transformado em “*pellets*” no peletizador e seco num secador de tela. No final, os “*pellets*” são armazenados em silos e posteriormente são moídos num moinho de martelos que transforma o polímero em pó. Por fim, o polímero em pó é transportado pneumaticamente para os silos da área PS [20].

- **Parque de Silos (PS – *Polymer Storage*)**

Inclui os silos de armazenamento do polímero produzido na área CP.

- **Área de Preparação de Xarope (DP – *Dope Preparation*)**

Nesta área é preparado o Xarope que dará origem à fibra. O polímero é misturado com N,N-dimetilacetamida e produz-se uma suspensão. A mistura é posteriormente desaerificada e aquecida de forma a ocorrer a dissolução do polímero no solvente. Após esta etapa, a solução passa através filtros prensa, onde ficam retidas as partículas de polímero não dissolvidas e impurezas. Por fim este xarope, designado de Xarope Brilhante, é enviado para a área de extrusão (SP).

Existe outro tipo de xarope designado de Xarope Mate que também é produzido entre a área DP e a área SP. Este xarope é produzido adicionando uma solução deslustrante de dióxido de titânio. Nesta área, é ainda preparado o xarope regenerado que produz fibra de segunda qualidade e solução de negro de fumo que é um pigmento para a fibra preta pigmentada [20] [21].

A área DP é descrita em pormenor na secção 2.4.1, por ser relevante para o trabalho.

- **Área de Extrusão (SP – *Spinning*)**

Nesta área, o xarope é extrudido originando fibras acrílicas (*spun tow*) que serão fornecidas à área CB. Na área SP ocorre a coagulação do xarope em forma de fitas que serão sujeitas a operações de lavagem, estiramento, neutralização, aplicação de acabamento, secagem e frisagem. As misturas solvente-coagulante resultantes da extração do solvente contido nos filamentos são enviadas para a área SR para recuperação da N,N-dimetilacetamida. No final, as fibras são alimentadas a um distribuidor que as deposita, em ziguezague, num contentor na área CB [20] [21].

Esta área é descrita em detalhe na secção 2.4.1, por ser relevante para o trabalho.

- **Área de Corte e Embalagem (CB – *Cut & Baling*)**

Nesta área, a fibra proveniente da área SP sofre tratamento térmico com vapor em autoclaves, a fim de remover as tensões internas da fibra e melhorar as suas propriedades físicas. A fibra na forma de cabo é então expedida ou volta a ser frisada e cortada, no comprimento desejado, dando origem a rama [21].

Na produção de rama retráctil, o cabo é sujeito a um estiramento numa atmosfera de vapor antes da refrigeração [21].

- **Área de Conversão de Cabo (TT – *Tow-to-Top*)**

O cabo proveniente da área CB é sujeito a estiramentos sucessivos de forma a que se obtenha o seu rebentamento, de modo a preparar a fibra para posteriores transformações. Após o rebentamento, a fibra sofre uma operação de frisagem e, de acordo com o produto que se pretenda obter, poderá sofrer um recozimento em contínuo num relaxador acoplado à Seydel. O produto intermédio obtido é designado de *mecha Seydel*. Esta mecha é alimentada ao integrado consoante o tipo de produto final que se pretende obter:

- a) Top normal - *mecha Seydel* estabilizada (recozida);
- b) Top 100% retráctil - *mecha Seydel* retráctil;
- c) Top alto volume - 55% *mecha Seydel* estabilizada e 45% de retráctil [20].

- **Área de Fiação *Open-End* (OE – *Open End*)**

A Fiação *Open-End* visa a produção de fio a partir de fibra acrílica em rama ou em misturas desta com outras, segundo as exigências de qualidade.

Esta área encontra-se dividida em dois sectores. Um sector trabalha fibra em cru, representando 80% da capacidade, e outra trabalha mesclas (mistura de duas fibras diferentes).

As fibras para serem transformadas em fio embalado têm que passar por várias fases: abertura, cardação, laminagem, fiação e embalagem.

O sistema de fiação *Open End* é um sistema não convencional do sistema algodoeiro em que a formação de fio é realizada em rotores e não em fuso anel [20].

- **Área de Recuperação de Solvente (SR – *Solvent Recovery*);**

As soluções aquosas de solvente provenientes da área de extrusão são separadas por destilação em solvente e água recuperada. Este solvente e água recuperada são novamente utilizados nas áreas DP e SP. As impurezas sólidas são removidas e os produtos de hidrólise do solvente (DMA e AC) são recuperados e usados para produzir DMAc. Esta área é descrita em maior pormenor na secção 2.4.1, por ser relevante para o trabalho [21].

- **Parque de Tanques (TF – *Tank Farm*)**

Destina-se ao armazenamento das principais matérias-primas ou produtos líquidos utilizados na instalação, designadamente os monómeros consumidos na área CP (acrilonitrilo e acetato de vinilo) e o ácido acético e a dimetilamina necessários à produção do solvente (DMAc) na área SR. Inclui também tanques para o armazenamento temporário de produtos intermédios líquidos, nomeadamente água recuperada, solvente e misturas de água e solvente.

- **Área das Utilidades (UT – Utilities).**

Esta área integra os equipamentos necessários à produção e fornecimento de água de refrigeração, água gelada, água industrial, água desmineralizada (DIW), ar comprimido para uso geral e instrumentos, azoto utilizado para inertizações, arrastamento/transporte de alguns materiais e o abastecimento e gestão de vapor [20].

A FISIGEN é uma empresa autónoma que se situa dentro do perímetro fabril e fornece a energia elétrica, vapor a 20 kg/cm²G e vapor a 6,5 kg/cm²G. A FISIGEN é detida em 51% pela EDP e 49% pela FISIFE [21].

A instalação integra ainda alguns sistemas para o tratamento de fim-de-linha dos efluentes gerados, designadamente para o tratamento de efluentes líquidos e para a redução/tratamento de emissões gasosas.

2.4.1 Descrição Detalhada das Áreas Relevantes

Nos seguintes capítulos, descreve-se as áreas de interesse para o estudo. Estas áreas são zonas onde é utilizado o solvente (DMAc) no processo fabril produtivo de fibras acrílicas.

O percurso do solvente dentro da fábrica está esquematizado na Figura 2.7. A caracterização do solvente é feita nos seguintes pontos do processo: solvente alimentado às balanças da área DP para produção de solução de polímero (xarope) e solvente recuperado na área SR.

Para as emissões de DMAc no ar foram consideradas as áreas DP, SP e SR porque são zonas favoráveis à evaporação de DMAc para o ar ambiente fabril.

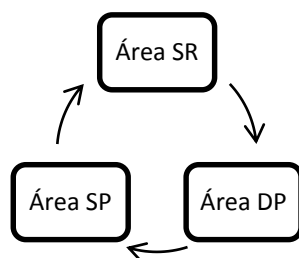


Figura 2.7- Percurso do solvente na produção de fibras acrílicas.

Área de recuperação de solvente (SR)

Engloba três processos diferentes: recuperação de solvente (DMAc), produção de solvente e remoção de sólidos acumulados no processo. O solvente recuperado é posteriormente utilizado nas áreas de preparação de xarope e de extrusão. O ácido acético e dimetilamina também são recuperados neste processo e são utilizados no processo SM (produção de solvente).

O processo de recuperação de solvente (SR) recebe uma corrente da área SP que contém solvente e água, denominada 13+55CR. Esta corrente também inclui sólidos e produtos de hidrólise do solvente.

A recuperação de solvente é feita numa série de quatro colunas de destilação com enchimento estruturado que funcionam com integração energética. Isto permite a utilização dos destilados de cabeça de cada coluna como única fonte de aquecimento para a alimentação da coluna seguinte, reduzindo significativamente a quantidade de vapor necessário e a água de arrefecimento.

A coluna de 2º efeito é a primeira do processo. Esta coluna é alimentada com a solução de 13+55CR previamente aquecida. O caudal de alimentação desta coluna é controlado pelo teor de DMAc do produto da cauda da coluna de 4º efeito. A temperatura de operação é aproximadamente 98°C sob vácuo parcial.

A coluna de 3º efeito é alimentada pelo produto de cauda da coluna de 2º efeito, e assim sucessivamente até à coluna de 4º efeito. A solução é concentrada até 80% em DMAc na coluna de 4º efeito. Esta solução de solvente e água é enviada para o tanque de caudas. Os condensados das colunas de destilação vão para o tanque de água recuperada para posterior utilização na área SP.

A coluna de 1º efeito é alimentada com uma solução 70CR vaporizada que vem do respetivo tanque, com temperatura entre 100-200°C. Esta solução surge maioritariamente da coluna de 4º efeito. O vapor de cabeça desta coluna, que contém solvente e dimetilamina, é condensado e enviado novamente para a coluna como refluxo. Parte da corrente de refluxo é enviada para a coluna de *stripping* de DMA. O produto da cauda da coluna passa por gravidade para um evaporador *flash*, que faz parte integrante da coluna, onde ocorre a revaporização parcial do líquido. Este vapor, contendo N,N-dimetilacetamida e ácido acético, segue para um separador de gotas onde uma parte é condensada e vai para o tanque de DMAc recuperado e outra parte regressa ao evaporador. Existe uma purga que envia um determinado caudal do evaporador *flash* para o sistema de remoção de ácido acético.

O sistema de remoção de ácido acético é constituído por duas colunas de *stripping* com enchimento integradas energeticamente. O destilado da primeira coluna passa por gravidade do condensador para o primeiro revaporizador da segunda coluna de *stripping*. O resíduo, que é composto por uma mistura de ácido acético e solvente N,N-dimetilacetamida, é enviado para o processo de produção de solvente. A segunda coluna de remoção de ácido acético é semelhante à primeira mas trabalha a pressão reduzida. Os produtos de cabeça, que contém N,N-dimetilacetamida purificada vão para o tanque de solvente recuperado e o resíduo é enviado para a produção de solvente. Neste caso, embora o ácido acético tenha uma temperatura de ebulição menor do que DMAc este sai pela cauda da coluna. Isto deve-se à formação de um azeótropo, que faz inverter a volatilidade relativa quando existem baixas concentrações de ácido acético.

A dimetilamina, embora seja um produto da hidrólise do solvente, é fácil de separar devido ao seu baixo ponto de ebulição. O sistema de remoção de DMA é constituído por uma coluna de *stripping* de pratos. A alimentação desta coluna é constituída pelo destilado da coluna de primeiro efeito, que contém pouca quantidade de solvente. Nesta coluna, a DMA é recuperada no destilado e a água recuperada no resíduo. A DMA recuperada é enviada para o processo SM.

O tanque que alimenta a coluna de 1º efeito é purgado continuamente para um sistema de remoção de sólidos. A purga contém basicamente DMAc e impurezas sólidas. Esta corrente passa por dois tanques evaporadores em que a sua função é vaporizar a corrente alimentada rica em solvente. O vapor retorna ao tanque de alimentação da coluna de 1º efeito e a corrente líquida com sólidos em suspensão segue para o sistema de remoção de sólidos. Existem dois concentradores de sólidos, o *Vacu-Jet Dryer* que funciona em contínuo e o *Pan-Dryer* que funciona em descontínuo. No *Vacu-Jet Dryer* a suspensão é vaporizada com vapor sob vácuo passando para um filtro de sacos. O solvente é separado quando passa através das mangas e é condensado, sendo enviado para o tanque de caudas. Os resíduos sólidos são removidos pelo conjunto de dois *mixers*.

Se o sistema contínuo estiver parado, os sólidos são removidos através do *Pan-Dryer*. A pressão de funcionamento é reduzida e existe circulação de vapor na camisa, de forma a melhorar a remoção de solvente. A viscosidade da massa de sólidos, sujeita a esta operação de concentração, aumenta de forma gradual. Quando a intensidade da corrente no motor do agitador atinge 10 A, o controlo da operação passa-se a fazer manualmente. Desta feita, desfaz-se o vácuo (por admissão de ar aos ejetores de vácuo) e liberta-se os sólidos, com cerca de 20% de CR. Os vapores libertados a partir do concentrador de sólidos são condensados e recolhidos no coletor de vácuo. No caso de serem incolores, os condensados são enviados por gravidade para o tanque de caudas. Quando os condensados apresentam coloração intensa, são descarregados para a fossa, voltando posteriormente ao concentrador de sólidos por sucessivas adições. A água contaminada existente na fossa do concentrador é também enviada para o concentrador de sólidos para se proceder à recuperação de mais solvente.

O volume de líquido adicionado ao concentrador de sólidos é controlado pelo tempo de abertura da válvula da linha de alimentação. O programador de pressão é então regulado de novo. Quando a intensidade da corrente volta a atingir os 10 A, passa a manual e abre-se totalmente a entrada de ar. A entrada de vapor aquecido na camisa é interrompida através da válvula existente na linha de admissão de vapor. Os sólidos são então retirados pela porta lateral do concentrador e armazenados em tambores. A cor do condensado obtido no coletor é verificada, procedendo-se à sua descarga pela forma descrita anteriormente, terminando o ciclo do *Pan-Dryer*.

Quando existe a abertura manual do *Pan-Dryer*, é libertada uma grande quantidade de solvente na fase vapor. Por este motivo, é importante controlar a quantidade de N,N-dimetilacetamida no ar, tornando este local um ponto de controlo mensal. As

determinações são realizadas quer no funcionamento normal do concentrador quer na abertura.

Outro processo que ocorre nesta área é a produção de solvente N,N-dimetilacetamida. A tecnologia utilizada tem como reagente a dimetilamina e o ácido acético.

A produção de N,N-dimetilacetamida ocorre num reator a uma temperatura de 100 a 200°C. As correntes são DMA e AC recuperado do processo SR, uma mistura de AC, DMA e DMAc vinda do *scrubber* de AC-DMA e dimetilamina proveniente do tanque de armazenagem. O vapor de saída do reator é enviado para uma coluna de enchimento (coluna do reator de solvente) onde é separado o solvente produzido dos outros compostos. A corrente do topo desta coluna de destilação é composta por solvente, ácido acético, dimetilamina e água. Parte do condensado regressa à coluna como refluxo, enquanto o restante é alimentado a uma coluna de enchimento (coluna de separação de DMA) para recuperação da DMA antes de esta ser enviada para um tanque de solvente “bruto” (tanque SR). O solvente é encaminhado para o tanque SR para ser posteriormente purificado no processo SR. Os não condensados do condensador da coluna do reator de solvente (DMA e alguma água) são conduzidos para o *scrubber* de AC-DMA para serem reutilizados na produção de solvente.

O *scrubber* de AC-DMA tem como função uma melhor mistura entre o AC e DMA, assim como um reaproveitamento mais eficaz da dimetilamina. No *scrubber* os não condensáveis vão para uma coluna de *stripping* de aminas, onde as aminas são separadas com água. Quando o resíduo desta coluna tem mais que 10% de aminas, envia-se para o tanque de SR para ser recuperada no processo SR.

No fundo do reator de solvente existem compostos com alto ponto de ebulição e N-metilacetamida (NMA) que têm que ser removidos do processo pois são impurezas. Para os remover faz-se uma purga do reator para um revaporizador. Este revaporizador vaporiza o líquido alimentado e envia para uma coluna de destilação onde se separa o ácido acético e a N,N-dimetilacetamida da N-metilacetamida. A NMA volta à coluna e ao revaporizador e a N,N-dimetilacetamida e o ácido acético retornam ao reator de solvente. Quando não é possível recuperar mais solvente e ácido acético desta purga, retira-se o resíduo líquido (NMA) do revaporizador [20].

Área de Preparação de Xarope (DP)

A área de preparação de xarope é particularmente importante para o estudo, visto que existem zonas onde é utilizado o solvente DMAc. No começo do processo de produção de xarope, o polímero em pó, depois de ser pesado continuamente nas balanças da área DP, é molhado pelo solvente (DMAc) num sistema de três níveis de chuveiros designado *CR jet*. Assim, obtém-se uma suspensão de polímero com um teor em sólidos constante. Convém que o solvente seja arrefecido até cerca de 25°C, num permutador, para que mantenha a temperatura da suspensão entre 27°C e 30°C porque, não se pretende que ocorra a dissolução do polímero no solvente. Nesta fase é importante realizar a análise completa do solvente para

garantir a sua conformidade e a ausência de fenómenos que levem à contaminação do mesmo ou à sua hidrólise parcial. Estas contaminações podem amarelecer a fibra, principalmente a quantidade de ferro e a presença de ácido acético.

A suspensão de polímero passa então para um tanque de desaerificação para retirar as bolhas de ar da suspensão. Este tanque, assim como os seguintes tanques nesta área estão sob atmosfera de gás inerte para minimizar o amarelecimento do xarope.

Seguidamente ocorre a dissolução do polímero no solvente em dois sistemas de dois permutadores de calor. O primeiro sistema funciona como um pré-aquecedor e o segundo como aquecedor. À medida que a solução progride nos permutadores, vai-se dissolvendo e obtém-se o Xarope.

A etapa que se segue é uma filtração do xarope, de forma a retirar as impurezas e partículas sólidas de polímero mal dissolvido. Este sistema é constituído por seis filtros prensa do tipo “placas e quadros” (*Plate and Frame*) dispostos em paralelo. Os filtros prensa possuem uma série de placas aquecidas com água quente evitando, em situações de arranque ou após a substituição de panos, situações de choque térmico no xarope. Para se substituir os panos dos filtros prensa, de forma a evitar acumulação de resíduos, retira-se o xarope com gás inerte, que é reaproveitado para produzir fibra de segundo grau. Após esta etapa, lava-se o filtro duas vezes com solvente N,N-dimetilacetamida. A solução de lavagem provém do tanque de DMAc de lavagem e é recirculada durante cerca de uma hora, sendo por fim enviada para o tanque de xarope regenerado. Em seguida é alimentado solvente fresco e faz-se uma segunda lavagem, sendo a temperatura desta solução de lavagem mantida perto de 100°C, para que se dissolvam todos os resíduos. Após esta última lavagem, o solvente é retido no tanque de DMAc de lavagem até ser utilizado na primeira lavagem do filtro prensa seguinte. Finalmente, procede-se à abertura do filtro e remoção dos panos para tabuleiros, onde ficam imersos em água DIW. Todo o líquido destes tabuleiros é enviado para a área SR para o solvente ser recuperado. Nesta etapa de abertura e mudança de panos dos filtros prensa, é muito importante o controlo de N,N-dimetilacetamida no ar. A troca dos panos é feita manualmente e é libertada uma grande quantidade de vapor com solvente para o ar. Em situação de funcionamento normal dos filtros prensa, também é controlada a concentração de DMAc no ar, para se poder concluir sobre o impacto ambiental das suas emissões.

Depois de filtrado, o xarope segue para os tanques de *spin* de xarope brilhante. O tempo de permanência é controlado, porque existe relação direta entre o tempo de permanência e a qualidade da fibra, em termos de cor do xarope.

Parte do xarope brilhante é desviado à saída dos filtros prensa. Este xarope é misturado com a solução deslustrante de dióxido de titânio e produz-se xarope mate, num misturador estático. Este xarope é armazenado também em tanque de *spin* e controlada a sua permanência. A suspensão de deslustrante é produzida nesta área misturando, num tanque, uma quantidade de solvente DMAc arrefecido com dióxido de titânio e uma quantidade definida

de suspensão de polímero. A dispersão de negro de fumo (NF) é também preparada nesta área.

Ao lado da preparação da dispersão de negro de fumo está situada a sala de preparação de dispersões de pigmentos. Nesta zona, os pigmentos são misturados com dietanolamina e com N,N-dimetilacetamida formando uma dispersão. Em seguida são moídos e depositados num tanque. A sua preparação é muito similar à do negro de fumo. Como estes tanques não são totalmente fechados, podem ocorrer situações de dissipação de solvente para o ar. Assim, esta zona torna-se importante no controlo regular de N,N-dimetilacetamida no ar ambiente fabril.

O polímero e o solvente sob qualquer forma (xarope, fibra, pó, etc) que não são aproveitados, devido a arranque das balanças, purgas do arranque de equipamentos ou máquinas de *spinning*, lavagens de filtros, etc. dão origem ao xarope regenerado, que produz fibra de segundo grau. O xarope regenerado é produzido com solvente proveniente da área SR e enviado para o respetivo tanque de *spin*. A produção de fibra regenerada termina quando todo o xarope regenerado é consumido [20].

Área de Extrusão (SP)

O xarope proveniente da área DP é aquecido num permutador tubular e fornecido às máquinas de extrusão (SPM). Nem todas as SPM são iguais: apenas na SPM 1 é possível realizar injeção de dispersões de pigmentos, a SPM 2 está preparada para produzir fibra regenerada, as SPM 3, 4, 7, 8 e 9 podem produzir fibra com cor (corantes), as SPM 2, 5 e 6 só produzem fibras sem cor e a SPM 10 produz fibras para aplicações técnicas (nomeadamente precursores da fibra de carbono).

A alimentação do xarope é feita às fieiras (*spinnerets*), que têm dezenas de milhares de orifícios e estão imersos numa cuba de coagulação. Cada SPM tem duas cubas contendo uma solução aquosa de solvente (55CR) em recirculação. Os *spinnerets* estão posicionados perpendicularmente à linha de extrusão. Da coagulação do xarope admitido à SPM através dos *spinnerets*, são formadas seis fitas (convergência de vários feixes de xarope extrudido), que são retiradas do banho de coagulação pelo conjunto dos primeiros rolos. Devido à rápida difusão do solvente para o banho de coagulação, formam-se os filamentos. A velocidade de difusão depende da temperatura do xarope, da concentração de DMAc no banho e da respetiva temperatura. Estas três variáveis são controladas, de acordo com o produto final que se pretende obter. O excesso de solução de coagulação é enviado para a área SR, para a recuperação de DMAc.

Posteriormente, o feixe de filamentos é lavado em contracorrente com água recuperada (RW) para retirar o excesso de solvente DMAc. A solução de lavagem é fornecida pela área SR e é aquecida com vapor à ebulição, de forma a tornar a operação mais eficaz. Cada SPM tem sete cubas de lavagem em que apenas as ultimas três são aquecidas e as primeiras quatro são cubas de lavagem a frio. O aquecimento das últimas cubas potencia a hidrólise do solvente,

pois as condições são próximas da ebulição. Quando há hidrólise do solvente, obtém-se dimetilamina e ácido acético. A dimetilamina não prejudica porque evapora facilmente, devido ao ponto de ebulição baixo. O ácido acético não evapora e pode provocar alterações na brancura da fibra no produto final, a velocidade e capacidade de tingimento e potenciar a hidrólise do solvente. Assim, torna-se necessário neutralizar os líquidos de lavagem à saída da cuba 5 com uma solução de bicarbonato de sódio, sendo ajustado o doseamento consoante o caudal de lavagem utilizado.

A água recuperada (RW) entra pela última cuba e vai transbordando até à primeira, sendo que a concentração de solvente à entrada de cada cuba é sempre inferior à quantidade que a fibra transporta. Este procedimento permite que o solvente seja removido das fitas por transferência de massa para a água de lavagem em cada etapa. Quanto mais RW for utilizada, maior será a remoção de solvente da fibra. A otimização deste processo é necessária porque desta forma a área SR recebe uma maior quantidade de resíduos líquidos com menor concentração de solvente. Isto implica um maior consumo energético da área SR para recuperação destes líquidos de lavagem por destilação. O controlo do processo de lavagem é verificado pela medição do teor de DMAc na última cuba, pois esta está em equilíbrio com a concentração de DMAc na fibra. O excesso de líquidos de lavagem, 13CR, é removido na primeira cuba para o coletor de excessos do sistema 13CR e 55CR. O 13CR é injetado no 55CR, de forma a baixar a sua concentração e todos os excessos são enviados para a área SR.

Devido ao elevado teor de DMAc à saída da cuba de coagulação, a fibra apresenta uma baixa resistência mecânica. O estiramento da fibra permite o aumento da tenacidade da fibra e ocorre ao longo da SPM. O estiramento depende da velocidade dos rolos e é específico para cada tipo de fibra que se pretende produzir.

Nas máquinas de *spinning* 3, 4, 7, 8 e 9 existe uma cuba de *gel-dyeing* para tingir a fibra em linha com corantes catiónicos e produz-se fibra com cor.

Após a lavagem, aplica-se o acabamento numa cuba com uma emulsão aquosa contendo produtos de acabamento. Segue-se a operação de secagem das fitas em rolos secadores aquecidos com vapor, sendo a água que evapora das fitas retirada por um sistema de exaustão.

Todas as SPM estão equipadas com um sistema de exaustão devido à libertação de vapores ao longo do processo. Este sistema está dividido em duas zonas: zona rica em DMAc e zona isenta de DMAc. A zona rica em DMAc engloba as cubas de coagulação e as cubas de lavagem “frias”. Nesta zona, o vapor é exaurido e atravessa uma cortina de água desionizada que retira o solvente da corrente gasosa. O ar é depois arrefecido em permutadores tubulares e por fim, atravessa um separador de gotas onde o líquido é retido. A solução de DMAc recuperado é enviada para o tanque de excessos do sistema 13CR e 55CR. Na zona de exaustão húmida existem duas torres: a SP111A que engloba as SPM 1 até à 4 e a torre SP517A que abrange as SPM 5 até 10. A zona isenta de DMAc é composta pelas cubas de

lavagem quentes, pela cuba de acabamento e pelos rolos secadores. O vapor exaurido desta zona é diretamente lançado para a atmosfera. Como a quantidade de ar extraída desta área é grande, existe um sistema de insuflação de ar ligada aos ventiladores para minimizar a depressão de ar.

O aquecimento das cubas de lavagem e coagulação, referido anteriormente, também influencia a quantidade de solvente no ar ambiente. Mesmo com o sistema de ventilação que existe em todas as SPM é importante controlar os teores de N,N-dimetilacetamida no ar. Para isso a zona rica em solvente é alvo de controlo mensal de DMAc no ar.

Depois da secagem, as fibras contactam com vapor vivo, que as prepara para a operação de frisagem e são frisadas num *crimper*. A frisagem tem como objetivo evitar emaranhamentos das fibras quando manuseadas.

O fim do processo de *spinning* é a deposição das fibras, em forma de ziguezague, em contentores na área CB [20].

3 Procedimento Experimental e Técnicas Analíticas

Neste trabalho foi elaborado o estudo comparativo do solvente, em que o objetivo é que o solvente recuperado na instalação fabril seja o mais próximo do comprado ao fornecedor.

Da mesma forma, foram estudadas as emissões de DMAc para o ar em locais específicos da fábrica.

3.1 Estudo Comparativo

A N,N-dimetilacetamida analisada foi:

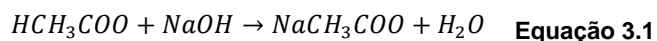
- A. DMAc recuperada na área SR recolhida à saída do permutador;
- B. DMAc recolhida na alimentação das balanças na área DP;
- C. DMAc comprada aos fornecedores.

Os parâmetros estudados foram:

1. Ácido acético (%);
2. Água (%);
3. DMA (ppm);
4. DMF (%);
5. Ferro (ppm);
6. Índice de refração;
7. Cor APHA;
8. Sólidos (%).

3.1.1 Determinação da Concentração de Ácido Acético

Esta determinação foi feita por titulação ácido-base com uma solução padrão de hidróxido de sódio (Equação 3.1), usando fenolftaleína como indicador.



O Procedimento utilizado envolveu as seguintes etapas:

- Pipetou-se 100 cm³ da amostra para um *Erlenmeyer* de 300 cm³;
- Adicionou-se o indicador de fenolftaleína (três gotas);
- Titulou-se com a solução de hidróxido de sódio N/10, previamente preparada, até aparecimento de ligeira coloração rosa (V₁, cm³).

O teor de ácido acético calculou-se pela Equação 3.2.

$$AC (\%) = V_1 \times N \times \frac{60,05}{1000} \times \frac{100}{100 \times SG} \quad \text{Equação 3.2}$$

Em que:

N- Concentração da solução de NaOH (mol/dm³);

SG- Massa específica da amostra.

3.1.2 Determinação da Concentração de Água

Este método surgiu em 1935 pelo químico Alemão Karl Fischer e é universalmente reconhecido para medir o teor em água de vários tipos de produtos. O reagente convencional proposto por Karl Fischer é baseado em iodo, dióxido de enxofre, metanol e piridina [22].

Devido à toxicidade da piridina houve uma necessidade de melhorar a composição do reagente. Daí surgiu o imidazol (C₃H₄N₂) em 1979, proposto por Dr. Eugen Scholz, que é similar à piridina. Contudo, é menos tóxico. Hoje em dia existem reagentes de Karl Fischer diferenciados para funções específicas produzidos por diversos fabricantes [23].

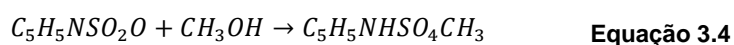
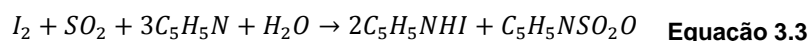


Figura 3.1- Karl Fischer *Metrohm® Automat E547* utilizado na medição do teor em água no solvente.



Figura 3.2- Karl Fischer *Mettler Toledo® V20* utilizado na medição do teor em água no solvente.

Neste caso, a humidade foi determinada por titulação com reagente de Karl Fischer *Metrohm® Automat E547* ou Karl Fischer *Mettler Toledo® V20*. O mecanismo pelo qual a reação de Karl Fischer ocorre pode ser representado por duas semirreações. A Equação 3.3 que é uma reação redox rápida e a Equação 3.4 que representa uma reação de solvatação [22].



O Procedimento utilizado envolveu as seguintes etapas:

- Adicionou-se metanol para o frasco de titulação de modo a cobrir as extremidades do eletrodo do titulador de Karl Fischer;
- Titulou-se o metanol com o reagente de Karl Fischer *Merk® reagent 5* até estabilizar;
- Pipetou-se 10 cm³ da amostra e titulou-se com o reagente de Karl Fischer até ao ponto final.

O teor de água foi obtido pela Equação 3.5.

$$\text{Água (\%)} = \frac{V_1 \times f \times 100}{10 \times SG} = \frac{V_1 \times f \times 10}{SG} \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde:

V₁- Volume gasto de reagente de Karl Fischer na titulação;

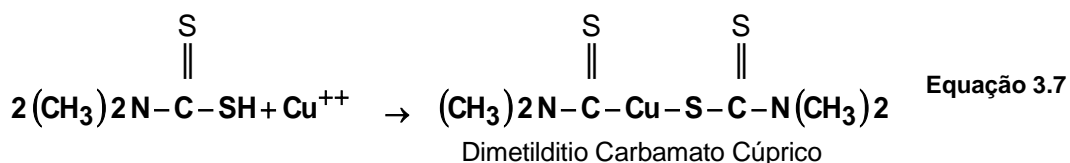
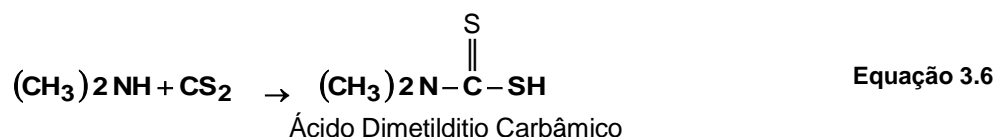
f- Gramas de água correspondentes a 1 cm³ do reagente de Karl Fischer;

SG- Peso específico da amostra.

3.1.3 Determinação de Dimetilamina (DMA) pelo Método Colorimétrico

Neste método, adiciona-se quantitativamente ácido acético à amostra, de modo a que esta fique com 10 g/dm³ de ácido acético. Neutraliza-se com carbonato de sódio. Ajusta-se o pH com uma solução de acetato de sódio e desenvolve-se a cor juntando a solução de dissulfeto de carbono e reagente de cobre. Lê-se então a absorvância a 388 nm e determina-se a concentração de DMA na curva de calibração previamente traçada.

A reação química que ocorre no desenvolvimento da cor representa-se em seguida:



O procedimento envolveu as seguintes etapas:

- Mediu-se 10 cm³ de amostra com uma pipeta volumétrica para um *Erlenmeyer* de 300 cm³. Juntou-se água desionizada e fenolftaleína. Titulou-se com uma solução de NaOH N/10 ou NaOH N/2¹ (B, cm³) e calculou-se o teor em ácido acético pela Equação 3.8;

¹ Usou-se NaOH N/10 para DMAc de fornecedor e padrão de DMA e NaOH N/2 para DMAc recuperada na área SR e DMAc alimentada às balanças da área DP.

$$AC(g/dm^3) = B \times N \times \frac{60}{1000} \times \frac{1000}{10} = X \quad \text{Equação 3.8}$$

Onde:

B- Quantidade gasta na titulação (cm³);

N- Concentração da solução de hidróxido de sódio utilizado na titulação (mol/dm³).

- Calculou-se o valor de y pela Equação 3.9. Mediu-se y cm³ de ácido acético glacial com uma pipeta graduada para um balão volumétrico de 50 cm³. Diluiu-se com amostra até à marca;

$$y = (10 - X) \times \frac{50}{1000} \times \frac{1}{1,049} \quad \text{Equação 3.9}$$

Onde:

X- Teor de ácido acético calculado pela Equação 3.8;

y- Quantidade de ácido acético glacial a adicionar à amostra (cm³).

Em paralelo com as amostras a analisar, fez-se também o ensaio com a solução padrão de DMA 10 ppm de forma a verificar se o método foi realizado corretamente. As soluções produzidas no último passo foram denominadas de “Solução S”.

- Mediu-se 10 cm³ de Solução S para um *Erlenmeyer* de 300 cm³, juntou-se água desionizada e indicador de fenolftaleína. Voltou-se a titular com NaOH N/10 para o caso da DMAc do fornecedor ou NaOH N/2 para o solvente recuperado (C, cm³). Calculou-se a concentração exata de ácido acético, pela Equação 3.10, na Solução S (cerca de 10 g/dm³);

$$AC(g/dm^3) = C \times N \times \frac{60}{1000} \times \frac{1000}{10} \quad \text{Equação 3.10}$$

Onde:

C- Volume de NaOH gasto para neutralizar 10 cm³ de amostra (cm³).

- Mediu-se 25 cm³ de Solução S, com uma pipeta volumétrica, para um balão de 50 cm³. Juntou-se com uma bureta o volume de Na₂CO₃ calculado pela Equação 3.11 e adicionou-se imediatamente água desionizada mais ou menos até à marca. A solução de carbonato de sódio produziu-se com 34,38g de carbonato de sódio em água desionizada para 1000 cm³ num balão volumétrico.

$$\left(C \times \frac{\text{Concentração de NaOH N/2}}{\text{Concentração de sol. Na}_2\text{CO}_3 \text{ N/2}} \times \frac{25}{10} \right) = D \text{ cm}^3 \text{ de Na}_2\text{CO}_3 \text{ N/2} \quad \text{Equação 3.11}$$

Deixou-se arrefecer o balão com água corrente à temperatura ambiente e diluiu-se com água desionizada até à marca. Esta é a “Solução T”. No caso do padrão de DMA 10 ppm, diluiu-se 1:1 com álcool isopropílico para um balão de 50 cm³, porque a concentração em DMAc é inferior a 50%. Esta é a “Solução T2”;

- Mediu-se 10 cm³ de Solução T ou T2 com uma pipeta volumétrica para um balão volumétrico de 50 cm³ e juntou-se também 10 cm³ de álcool isopropílico;
- Preparou-se uma solução de acetato de sódio (10%, pH=7), dissolvendo 50 g de acetato de sódio em 450 cm³ de água desionizada e ajustou-se o pH para 7 com ácido acético glacial. Juntou-se 10 cm³ de solução de acetato de sódio (10%, pH=7), previamente preparada, com uma pipeta volumétrica e agitou-se o balão. Deixou-se repousar 10 minutos;
- Juntou-se 5 cm³ de solução de dissulfureto de carbono (1%) com uma pipeta volumétrica e diluiu-se imediatamente até à marca com reagente de cobre. Aqueceu-se o balão num banho de água *LAUDA® mgw* a 50°C ± 1°C durante 60 minutos. As soluções de dissulfureto de carbono e reagente de cobre foram preparadas da seguinte forma:

Solução de dissulfureto de carbono (1%) - Diluiu-se para 100 cm³, 1 cm³ de CS₂ com álcool isopropílico;

Reagente de cobre - Pesou-se 0,2 g de acetato cúprico num copo de 100 cm³ e juntou-se 8 cm³ de água desionizada. Dissolveu-se pelo calor numa placa de aquecimento e deixou-se arrefecer com água corrente. Passou-se a solução para um balão de 500 cm³ e juntou-se 10 cm³ de piridina. Diluiu-se com álcool isopropílico até perfazer 500 cm³.

- Deixou-se arrefecer e mediu-se a absorvância com o espectrofotómetro *HITACHI® U-2000*, com o método previamente introduzido.

Comprimento de onda: 388 nm

Célula: vidro 10 mm

Referência: álcool isopropílico

Fonte: lâmpada de Tungsténio.

Quando a concentração de DMAc é inferior a 50% (m/m), utiliza-se a Equação 3.12 de forma a considerar a diluição.

$$[DMA] (ppm) = [DMA] (ppm) \times \frac{50}{25} \quad \text{Equação 3.12}$$

3.1.4 Determinação de Dimetilamina (DMA) por Cromatografia Iónica

Neste método, os constituintes da amostra são separados por cromatografia iónica. Foi utilizado o cromatógrafo iónico da marca *SHIMADZU® Prominence* ilustrado na Figura 3.3 equipado com pré-coluna da marca *Shodex® yk-G* e coluna da marca *Shodex® yk-421*. O cromatógrafo tem que ter necessariamente uma solução eluente, que neste caso, é preparada com 0,48 cm³ ácido orto-fosfórico e 256 cm³ acetonitrilo até perfazer 2 dm³ em água desionizada. A DMA é doseada por comparação da resposta do detetor com uma curva preparada.



Figura 3.3- Cromatógrafo iónico da marca *SHIMADZU® Prominence*.

Em primeiro lugar, verificou-se se havia solução eluente no frasco com os tubos de alimentação ao cromatógrafo. Depois seleccionou-se o programa “LCsolutions” e abriu-se a janela “Real time analysis” e ligou-se o cromatógrafo em “Start up”. Em seguida efetuou-se a verificação dos parâmetros cromatográficos:

- Temperatura do forno (CTO-20A): 33°C;
- Pressão (LC-20AD): 71 kgf;
- Bomba (LC-10AAD) Flow: 1,5 cm³/min;
- Linha de base: Verificar se a linha base está estabilizada no “ZERO” (“Real time analysis”- “Data acquisition”). Enquanto não estava estabilizada carregou-se no botão de “ZERO” no bloco CDD-10A.

Preparação das amostras

- Diluiu-se as amostras 1:1 para balões volumétricos de 50 cm³ com água desionizada porque a concentração em DMAc era bastante elevada;
- Filtrou-se o padrão de controlo (padrão DMA 10ppm) com uma seringa munida de um filtro de 0,22 µm para dois *vials*;
- Filtrou-se as amostras com uma seringa munida de um filtro de 0,22 µm para dois *vials*;
- Analisou-se o padrão de forma a verificar se está dentro dos limites de aceitação.

Medição das amostras

- Introduziu-se as amostras no suporte do cromatógrafo (SIL-20A) e identificou-se por ordem cada amostra em “Batch Table”;
- Verificou-se se o padrão está dentro dos limites de aceitação;
- Selecionou-se as amostras para analisar e clicou-se em “batch start”.

Os resultados são obtidos diretamente do programa em “LC Postrun Analysis”.

3.1.5 Determinação de N,N-dimetilformamida (DMF) pelo Método de Cromatografia Gasosa

A determinação da DMF é feita com auxílio do cromatógrafo GC FID da marca *Hewlett Packard*® HP 5890 (Figura 3.4) com uma coluna cromatográfica 530 mm MXT®-WAX. Os componentes da amostra são separados pela diferença das suas volatilidades. Obtém-se a área do pico correspondente ao tempo de retenção de 2,76 minutos. Posteriormente, calcula-se a percentagem de DMF com a equação da curva de calibração previamente elaborada com o auxílio do *software Excel*.



Figura 3.4- Cromatógrafo GC FID da marca *Hewlett Packard*® HP 5890 com injetor automático e integrador acoplados.

O procedimento executado descreve-se em seguida:

- Encher dois *vial* com padrão de DMAc com auxílio da seringa provida de filtro e colocar no injetor automático. Ler o padrão para confirmar que o cromatógrafo está operacional para ler as amostras;
- Encher dois *vial* com a seringa provida de filtro com a amostra, colocar no injetor automático e iniciar a sequência de determinação.

Nota: Quando são soluções muito concentradas de N,N-dimetilacetamida foi necessário colocar um *vial* com água desionizada (DIW) entre cada *vial* com amostra (inclusivamente no final das análises).

3.1.6 Determinação do Ferro na DMAc

O princípio deste método é reduzir o Ferro com cloreto de hidroxilamina e desenvolver a cor com ortofenantrolina. O complexo formado obedece à lei de Lambert-Beer e assim, foi possível analisar no espectrofotómetro *HITACHI® U-2010* (Figura 3.5).



Figura 3.5- Espectrofotómetro *HITACHI® U-2010*.

De forma a obter resultados procedeu-se da seguinte forma:

- Pipetou-se 100 cm³ da amostra para um *Erlenmeyer* de 300 cm³, com rolha;
- Mediu-se 10 cm³ da solução de cloreto de hidroxilamina para o *Erlenmeyer*, agitando-se;
- Tapou-se e deixou-se em repouso entre 15 a 20 minutos, agitando-se algumas vezes;
- Pipetou-se 5 cm³ da solução de ortofenantrolina para o mesmo *Erlenmeyer*, agitando-se durante a adição;
- Acertou-se o pH a 6±1, com amónia 1/1, usando o aparelho medidor de pH;
- Tapou-se e deixou-se em repouso durante 30 a 40 minutos;
- Preparou-se, em paralelo, um ensaio em branco da mesma forma como descrito anteriormente mas usando água em vez de amostra. Esta solução é usada como referência;
- Leu-se as amostras no espectrofotómetro *HITACHI® U-2010*.

Comprimento de onda: 510 nm

Célula de quartzo: 40 mm

É de notar que o equipamento tem sempre um erro associado às medições, que no caso do espectrofotómetro *HITACHI® U-2010* está representado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Erro associado ao Espectrofotômetro *HITACHI® U-2010*. Adaptado do manual do equipamento

Absorvância (nm)	Erro
0-0,5	0,002
0,5-1,0	0,004

3.1.7 Determinação da Concentração em N,N-dimetilacetamida

A determinação da concentração em N,N-dimetilacetamida faz-se pelo método do índice de refração. Leu-se o índice de refração a 25°C com o auxílio do banho de água *HAAKE® FK 2* e refratômetro de Abbe *ATAGO® DR-A* (Figura 3.6) e determina-se a percentagem em DMAc.



Figura 3.6- Banho de água *HAAKE® FK 2* e Refratômetro de Abbe *ATAGO® DR-A*.

O procedimento utilizado envolveu as seguintes etapas:

- Ligou-se o banho de água marca *HAAKE® FK 2* e regulou-se o termostato para 25°C;
- Deitou-se com uma pipeta de Mohr 1 a 2 gotas de amostra de forma a cobrir a superfície do prisma, quando a temperatura do prisma atingiu 25±0.5°C;
- Leu-se o índice de refração no refratômetro de Abbe *ATAGO® DR-A*.

3.1.8 Determinação da Cor APHA

O princípio deste método é determinar a cor da DMAc por comparação de soluções padrão de cor APHA nº500 (cor APHA 5 e 10). Encheu-se o tubo Nessler tipo C de 100 cm³ até à marca e comparou-se com os padrões previamente preparados.

3.1.9 Determinação do Teor de Sólidos

Este método tem por base a evaporação da amostra. A percentagem de sólidos calcula-se por pesagem do resíduo seco.

De forma a determinar a percentagem de sólidos, procedeu-se da seguinte forma:

- Secou-se as cápsulas de vidro de evaporação numa estufa a 105°C, durante duas horas. Deixou-se arrefecer num exsiccador e pesou-se na balança analítica *Mettler® AE200* (P1,g);
- Encheu-se uma pipeta de Mohr com amostra, verteu-se para a cápsula de evaporação e pesou-se na mesma balança (P2,g);
- Evaporou-se a solução numa placa de aquecimento *PSelecta®* durante aproximadamente 30 minutos e secou-se numa estufa de secagem *Heraeus® UT5050 EK* a 145°C durante cerca de uma hora;
- Deixou-se arrefecer num exsiccador e pesou-se (P3,g).

A percentagem de sólidos foi obtida através da Equação 3.13.

$$\%sólidos = \frac{P3 - P1}{P2 - P1} \times 100 \quad \text{Equação 3.13}$$

3.2 Determinação de DMAc no Ar por Espectrofotometria UV

A determinação da DMAc no ar faz-se por amostragens do ar ambiente fabril. As amostragens de ar permitem a captura de um contaminante a partir de um volume conhecido de ar. Posteriormente faz-se a determinação da concentração de contaminante que foi capturado, expressa em miligramas por metro cúbico (mg/m³) ou partes por milhão (ppm). O volume de ar é calculado multiplicando o caudal utilizado pelo tempo de amostragem (em minutos). A calibração do caudal de amostragem de ar é essencial e realizou-se antes de e depois de cada amostra retirada [24].

Até à data, as amostragens têm sido feitas através de um método interno da FISIFE.

Faz-se passar uma certa quantidade de ar por água fria. O DMAc contido no ar ambiente fabril dissolve-se na água, sendo depois determinado por espectrofotometria no UV a 210 nm. A montagem utilizada ilustra-se na Figura 3.7.



Figura 3.7- Montagem utilizada na recolha de DMAc no ar nas diversas áreas.

De forma a obter os valores de DMAc no ar, elaborou-se os procedimentos descritos em seguida.

- Mediu-se cerca de 20 cm³ de água desionizada para um frasco lavador de 100 cm³ com placa difusora. Introduziu-se o frasco num termo de boca larga com gelo;
- Regulou-se a bomba de ar SKC® 224-PCMTX8 para um caudal de cerca de 0,1 dm³/min com o auxílio do calibrador eletrónico Mesalabs Drycal® Defender 510 (Figura 3.8);



Figura 3.8- Bomba de ar SKC® 224-PCMTX8 e calibrador eletrónico Mesalabs Drycal® Defender 510.

- Ligou-se a bomba de ar à entrada (tubo mais curto) do frasco lavador. Ligou-se uma mangueira ao tubo da placa difusora para captar o ar;
- Amostrou-se ar durante cerca de 3h, fazendo borbulhar cerca de 18 dm³ de ar na água contida no frasco lavador;

- Quando terminou a amostragem, leu-se o tempo de amostragem e passou-se a água contida no frasco lavador para um balão de 50 cm³. Lavou-se o frasco lavador e respetivos tubos com cerca de 20 cm³ de água desionizada e passou-se para o balão volumétrico. Aferiu-se o balão ao volume de 50 cm³;
- Mediu-se a absorvância a 210nm num espectrofotómetro de UV *HITACHI® U-2010*, usando células de quartzo de 10 mm. Usou-se como referência DIW.

O volume de ar amostrado foi calculado através da Equação 3.14 e a concentração de DMAc obtida no ar foi calculada de acordo com a Equação 3.15. A dedução da Equação 3.15 pode-se consultar no Anexo 9.3.

$$V_{ar} = Q_{ar} \times t_{ar} \quad \text{Equação 3.14}$$

$$[DMAc] (ppm) = 12,87 \times \frac{Abs \times F}{V_{ar}(dm^3)} \quad \text{Equação 3.15}$$

Onde:

Abs – Absorvância da solução a 210nm;

F - Fator de absorvância unitária da curva de calibração do método;

Q_{ar} – Caudal de ar usado na amostragem (dm³/min);

t_{ar} – Tempos de amostragem de ar (min);

V_{ar} – Volume de ar amostrado (dm³).

Quando os valores de concentração de DMAc no ar eram muito elevados, efetuou-se sempre uma verificação por cromatografia gasosa. Este método é igual ao método 3.1.5 mas, neste caso, o integrador que está acoplado ao cromatógrafo tem inserida a curva de calibração e calcula o valor da concentração de DMAc em ppm pela área do pico.

4 Apresentação e Discussão de Resultados

Na análise dos resultados, optou-se pela construção de gráficos onde se representam os resultados obtidos e os limites de especificação impostos pela instalação fabril. No caso das emissões de DMAc para o ar, o limite representado nos gráficos corresponde a imposição legal. Também é representada a média dos resultados obtidos que foi calculada segundo a Equação 4.1.

$$VM = \bar{X} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m X_i \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

m- Nº de valores obtidos

X_i- Valores individuais obtidos

No caso da DMF, como não existia especificação para o solvente recuperado na fábrica, utilizaram-se cartas de controlo de observações individuais para analisar os resultados. A utilização deste tipo de carta de controlo deve-se ao facto de neste tipo de processos não ser possível a recolha de amostras com mais de uma observação (n=1) [25].

O importante na análise das cartas de controlo é verificar se o processo está controlado dentro de limites definidos. O limite central é calculado segundo a Equação 4.2, que corresponde à média dos *m* valores individuais obtidos (X_i) [25].

$$LC_X = \bar{X} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m X_i \quad \text{Equação 4.2}$$

Neste caso, calculou-se o limite superior de controlo consoante a Equação 4.3 e o limite inferior de controlo pela Equação 4.4.

$$LSC_X = \bar{X} + 3\sigma_X = \bar{X} + \frac{3\overline{MR}}{d_2} \quad \text{Equação 4.3}$$

$$LIC_X = \bar{X} - 3\sigma_X = \bar{X} - \frac{3\overline{MR}}{d_2} \quad \text{Equação 4.4}$$

Sendo \overline{MR} a média das amplitudes móveis, σ_X o desvio padrão e $d_2=1,128$ [25].

Na análise do controlo do processo das cartas de controlo elaboradas, adotou-se as regras incluídas na norma ISO 8258:1991.

4.1 Caracterização do Solvente

O estudo das características do solvente usado no processo de produção de fibras acrílicas é importante porque alguns compostos podem influenciar a cor da fibra. Assim, a

análise dos resultados é importante para investigar se o solvente está de acordo com os *standards* de qualidade. Como já referido no subcapítulo 3.1, analisou-se o solvente recuperado na fábrica e a DMAc comprado ao fornecedor. O objetivo de se analisar o DMAc comprado ao fornecedor é mostrar os valores ideais que se deveriam obter no solvente recuperado pela instalação fabril.

Os *standards* de qualidade da DMAc comprada ao fornecedor estão representados na Tabela 4.1. A especificação comercial é o limite máximo que é imposto ao fornecedor. Se esse limite for excedido, tem-se a especificação técnica como valor limite aceitável pelo processo. A decisão final do solvente ser aceite pela fábrica (caso o valor exceda a especificação comercial) depende do tipo de contrato que a empresa tem com o fornecedor e da necessidade de solvente fresco para o processo. Para o solvente recuperado na área SR, os valores dos limites de especificação utilizados constam na Tabela 4.2.

Tabela 4.1-Especificação técnica e comercial da N,N-dimetilacetamida comprada ao fornecedor

Item	Unidade	Especificação técnica	Especificação comercial
Aspeto		Límpido sem materiais em suspensão	Límpido sem materiais em suspensão
Água	%	0,03	0,02
Cor APHA		10	10
Acidez	%	0,015	0,008
Ferro	ppm	0,05	0,05
Índice de refração (25°C)		1,4351-1,4380	-
DMF	%	0,015	0,010
DMA	ppm	10	5

Tabela 4.2- Valores limite correspondentes à qualidade do solvente recuperado pela instalação fabril

Item	Unidade	Mínimo	Máximo
Aspeto		Límpido sem materiais em suspensão	Límpido sem materiais em suspensão
Água	%		0,08
Cor APHA		<5	10
Acidez	%	0	0,250
Ferro	ppm	<0,03	0,05
Índice de refração (25°C)		1,4351	1,4380
DMA	ppm	<1	10

Os resultados obtidos em todas as análises para a caracterização do solvente estão representados no Anexo 9.4.

4.1.1 Concentração de Ácido Acético

O ácido acético é um parâmetro importante a verificar porque, como já foi referido em 2.4.1 pode afetar a brancura da fibra, a velocidade e capacidade de tingimento e favorece a hidrólise do solvente. Na Figura 4.1 e 4.2, representam-se os resultados do solvente

recuperado na instalação fabril. Pode-se verificar que a concentração de ácido acético no solvente está abaixo do limite de especificação.

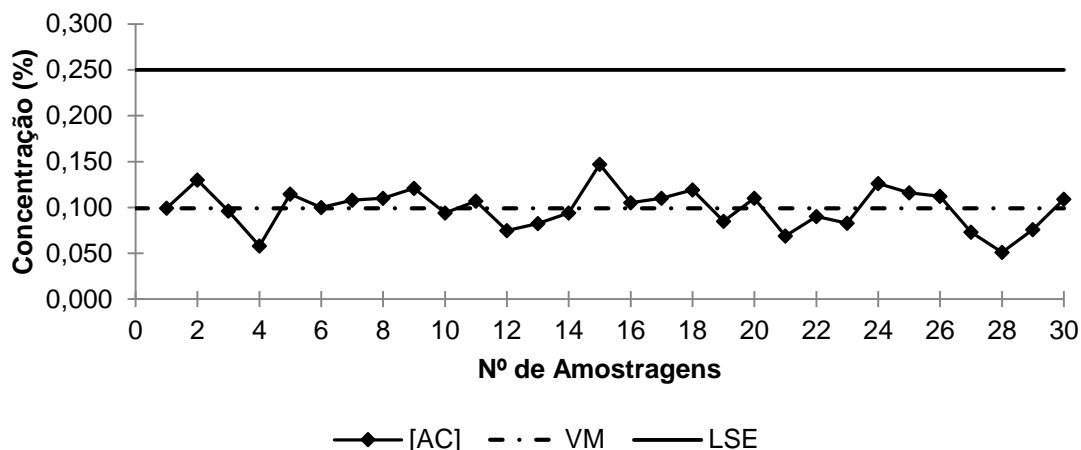


Figura 4.1-Valores obtidos para a concentração de ácido acético na N,N-dimetilacetamida recuperada de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.

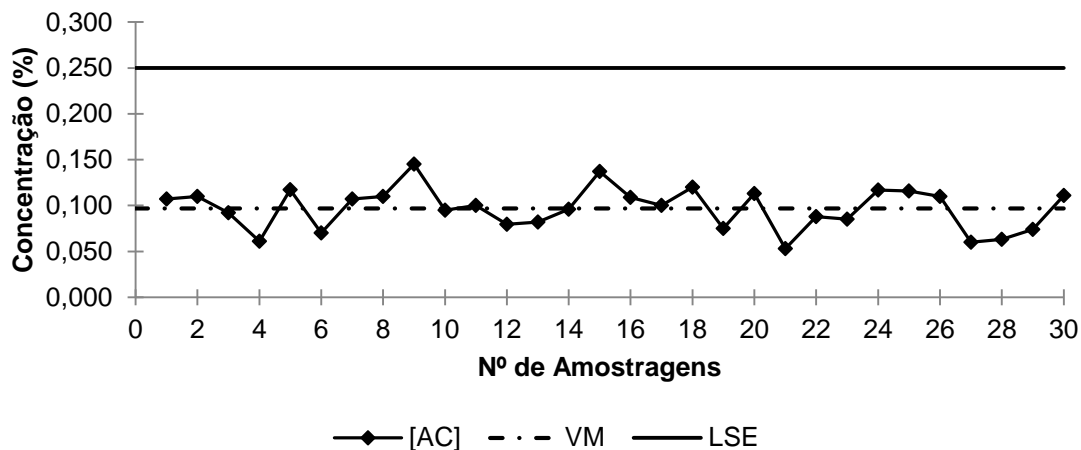


Figura 4.2- Valores obtidos para a concentração de ácido acético na N,N-dimetilacetamida alimentada às balanças da área DP de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.

Em relação ao solvente recuperado na fábrica e o recuperado que é recolhido nas balanças da área DP, é desejável que os seus valores sejam bastante idênticos, indicando que o percurso da DMAc entre a área SR e a área DP não altera a sua qualidade. Neste caso, na concentração de AC, pode-se verificar que as curvas são bastante semelhantes, sendo a amostragem nº 15 um ponto de pico alto para os dois locais. A amostragem ocorreu no período do verão, o que potencia o aumento da hidrólise de solvente. Observa-se também que no mês de Janeiro apresentam-se os valores mais reduzidos de AC no solvente, corresponde às amostragens nº 4, 27 e 28. As amostragens nº 24, 25 e 26 apresentam valores mais elevados de AC no solvente recuperado porque estas recolhas foram no fim do ano, onde tendencialmente ocorre um aumento de produção, e consecutivamente aumento de recuperação de DMAc na área SR, o que pode levar a uma menor eficiência na purificação do solvente.

Pode observar-se que embora os valores sejam semelhantes entre a DMAc recuperada nos dois locais de amostragem, os valores da DMAc recolhida nas balanças da área DP são ligeiramente superiores. Este acontecimento ocorre devido à hidrólise de solvente nas tubagens entre a área SR e área DP.

Na Figura 4.3 representam-se os resultados obtidos para a DMAc de fornecedor.

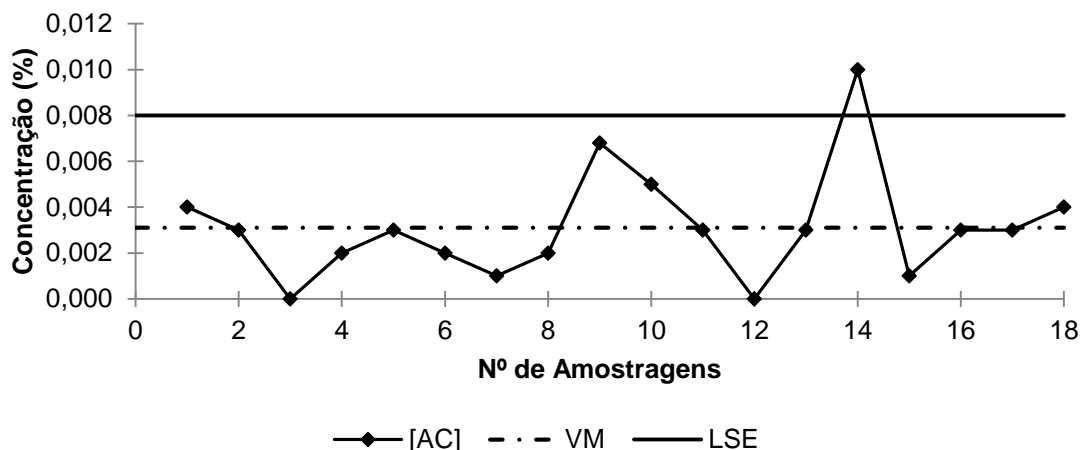


Figura 4.3- Valores obtidos para a concentração de ácido acético na N,N-dimetilacetamida do lote de fornecedor de Dezembro 2014 a Dezembro 2015.

Pela análise da Figura 4.3, pode-se observar que existe um ponto fora do limite superior de especificação. Este ponto, de concentração 0,010%, foi aceite pelo controlo de matérias-primas porque se encontra abaixo da especificação técnica. É de notar que devido à análise do solvente DMAc por vezes não coincidir com a chegada de lote de fornecedor pode, devido à temperatura de armazenamento, por exemplo, ocorrer a hidrólise do solvente e assim apresentar valores mais elevados de ácido acético.

Comparando a DMAc de fornecedor com a DMAc recuperada na fábrica, mesmo que o solvente comprado ao fornecedor apresente um ponto acima da especificação, a sua média de concentração, 0,003% em ácido acético, é menor que o valor médio do solvente recuperado pela fábrica, que é cerca de 0,100%. No DMAc de fornecedor, as condições que afetam o solvente são independentes da fábrica dependendo apenas do fornecedor e transporte.

4.1.2 Concentração de Água

O teor de água no solvente é um parâmetro de controlo muito importante visto que a água atua como um coagulante no processo. Da purificação do solvente por destilação, permanece sempre um teor de água residual que se deve manter sobre limites estreitos.

Na Figura 4.4, relativa à DMAc recuperada, pode observar-se que a partir da amostragem nº 8 (dia 02-03-2015), o teor de água no solvente torna-se estável, na medida que os valores obtidos estão sempre próximos do valor médio que é 0,007%. Já na Figura 4.5,

referente ao solvente recolhido nas balanças da área DP, essa estabilidade só ocorre a partir da amostragem nº 14 e o valor médio correspondente é 0,008%.

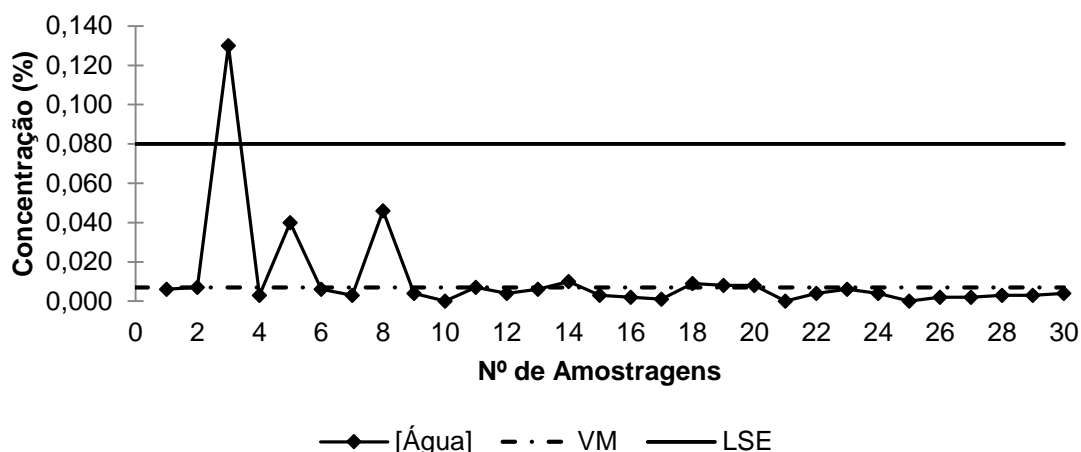


Figura 4.4- Valores obtidos para a concentração de água na N,N-dimetilacetamida recuperada de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.

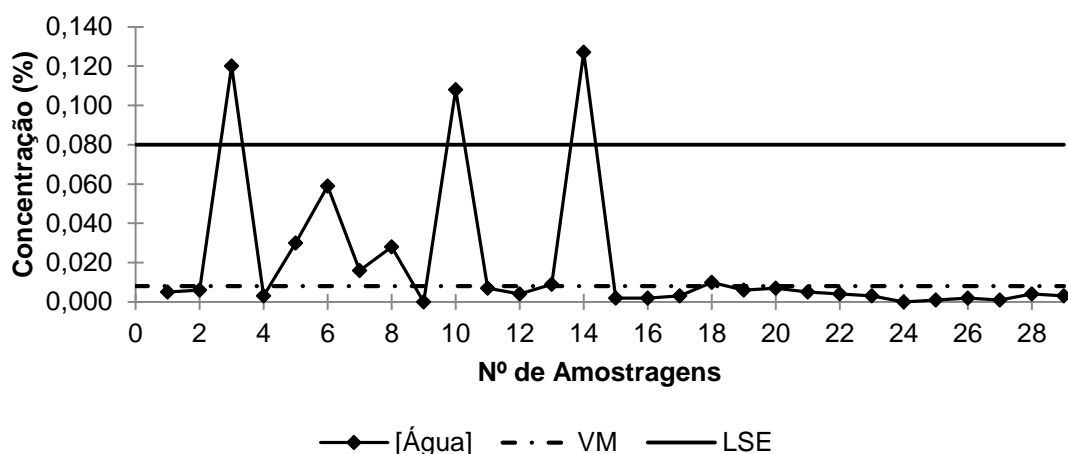


Figura 4.5- Valores obtidos para a concentração de água na N,N-dimetilacetamida alimentada às balanças da área DP de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.

No cálculo dos valores médios, das Figuras 4.4 e 4.5, não se considerou os pontos que excederam o limite superior de especificação, porque existiram causas especiais no processo que tornaram pontualmente o teor de água no solvente maior. A melhor explicação para este fenómeno é que se tenha sucedido problemas operacionais no processo de destilação, possivelmente na coluna de primeiro efeito, visto que é nessa coluna que a água é separada juntamente com a dimetilamina pela corrente de topo da coluna.

O facto do solvente alimentado às balanças da área DP apresentar mais pontos fora do limite superior de especificação pode resultar de alguma fissura de pequenas dimensões nas tubagens que permitem que o solvente que circula no seu interior capte a humidade do ar ou

derivado de uma contaminação durante a análise no laboratório de controlo de qualidade, por exemplo, nas pipetas utilizadas.

O solvente analisado do lote de fornecedor está evidenciado na Figura 4.6.

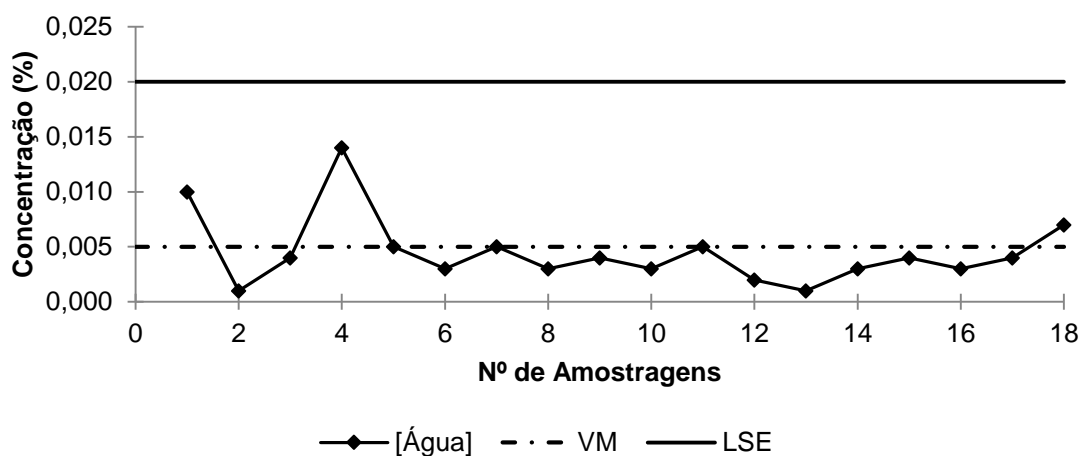


Figura 4.6- Valores obtidos para a concentração de água na N,N-dimetilacetamida do lote de fornecedor de Dezembro 2014 a Dezembro 2015.

A DMAc de fornecedor está sempre abaixo do limite de especificação, apresentando quantidades residuais de água comparativamente ao solvente recuperado na fábrica. O valor médio da DMAc do fornecedor é 0,005%.

4.1.3 Concentração de Dimetilamina

A dimetilamina é um contaminante do processo, mas devido ao seu baixo ponto de ebulição evapora facilmente do solvente DMAc. A concentração de dimetilamina afeta a brancura da fibra e assim é importante verificar se a sua concentração no solvente.

Na maioria das amostragens, os valores da DMA no solvente são maiores na DMAc recuperada do que na DMAc alimentada às balanças da área DP (Figuras 4.7 e 4.8). Isto deve-se, provavelmente, ao facto referido anteriormente do baixo ponto de ebulição da DMA. Mesmo que durante o percurso até à área DP o solvente hidrolise, a DMA irá sempre evaporar facilmente e a sua quantidade será menor. A amostragem nº 9 corresponde a um pico de DMA na N,N-dimetilacetamida, que, no caso da DMAc recuperada, está acima do limite superior de especificação. Este pico pode surgir devido a um problema no processo de destilação da área SR, por exemplo.

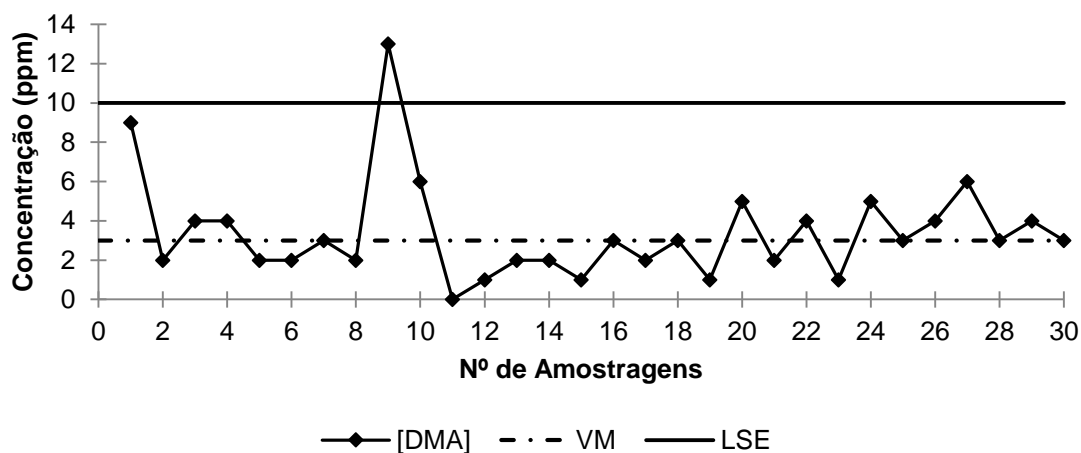


Figura 4.7- Valores obtidos para a concentração de dimetilamina na N,N-dimetilacetamida recuperada de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.

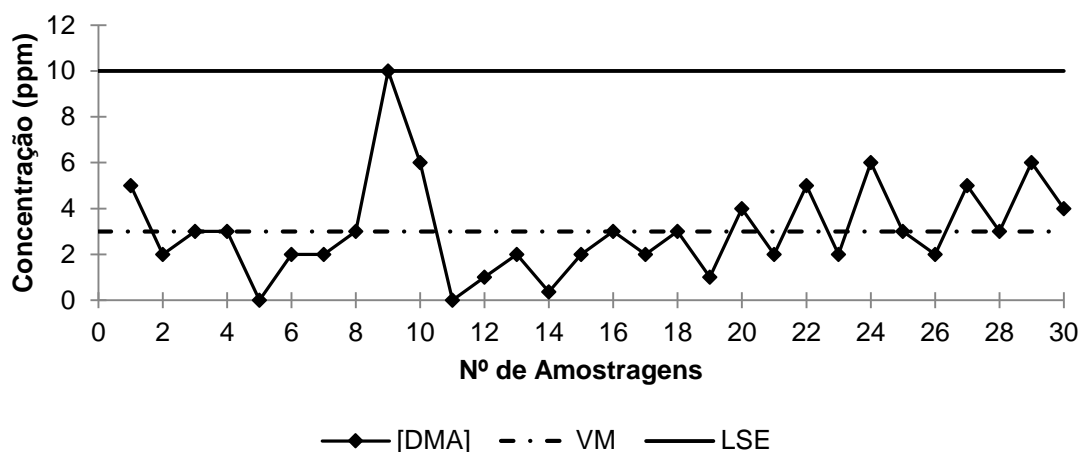


Figura 4.8- Valores obtidos para a concentração de dimetilamina na N,N-dimetilacetamida alimentada às balanças da área DP de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.

Como o limite inferior da curva de calibração do cromatógrafo iónico *SHIMADZU® Prominence* é de 1 ppm, os valores representados nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 como 0 ppm na realidade não tomam o valor zero, mas são inferiores a 1 ppm. Apenas por questões de expressão de resultados, optou-se por representar estes valores como zero.

Os valores médios, quer no caso da DMAc recuperada, que no caso da DMAc alimentada às balanças da área DP são iguais e de valor 3 ppm enquanto no solvente comprado ao fornecedor (Figura 4.9) o valor médio é inferior a 1 ppm.

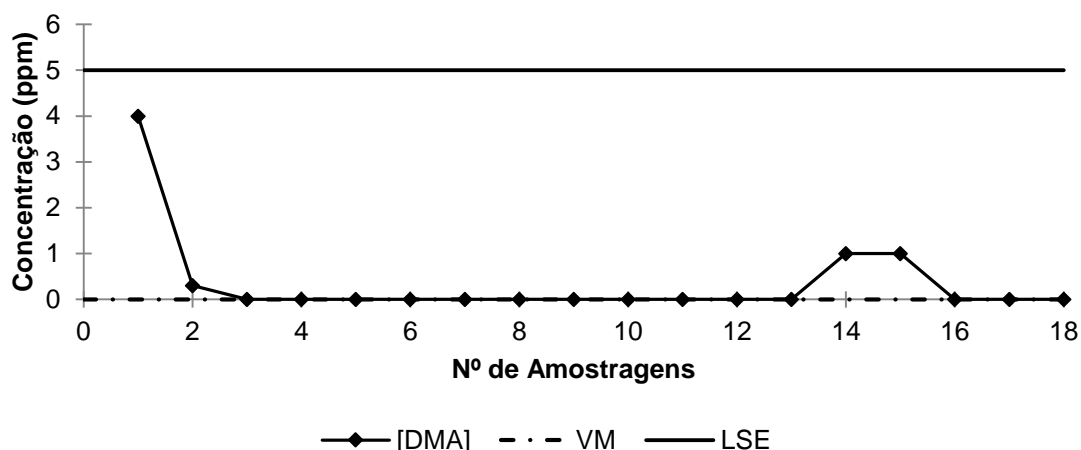


Figura 4.9- Valores obtidos para a concentração de dimetilamina na N,N-dimetilacetamida de fornecedor desde Dezembro 2014 a Dezembro 2015.

Os resultados obtidos para o solvente de fornecedor são bastante uniformes e não excedem o limite de especificação, sendo o valor mais elevado obtido de 4 ppm na primeira amostragem.

Também é importante referir que na 20^a, 21^a e 22^a amostragens da DMAc recuperada e na DMAc alimentada às balanças foi utilizado o método colorimétrico para a determinação de DMA no solvente em vez do cromatógrafo iónico *SHIMADZU® Prominence*. Relativamente à DMAc de fornecedor, este método foi utilizado na amostragem nº 15. O método colorimétrico é uma análise sujeita a maior erro, pois a quantidade de passos intermédios é maior e depende bastante da experiência do analista.

4.1.4 Concentração de N,N-Dimetilformamida

A DMF é considerada um contaminante do processo. Esta surge devido a impurezas de ácido fórmico no ácido acético utilizado no processo SM. Embora seja um contaminante, não prejudica o processo porque, como se referiu anteriormente na secção 2.3, também é possível extrudir a fibra com o solvente N,N-dimetilformamida. Assim, não existe limites de especificação para a DMF no solvente recuperado na instalação fabril e optou-se por elaborar cartas de controlo de observações individuais. O limite central foi calculados segundo a Equação 4.2, o limite superior de controlo de acordo com a Equação 4.3 e o limite inferior de controlo pela Equação 4.4.

No caso do solvente de fornecedor, existe especificação e, por este motivo, não foi necessário a construção de carta de controlo para a análise dos resultados obtidos.

Os limites de controlo que se obtiveram para a DMAc recuperada e para a DMAc alimentada às balanças da área DP estão representados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Valores obtidos no cálculo dos limites de controlo para a DMF no solvente recuperado e no solvente alimentado às balanças da área DP

	LC	\overline{MR}	LSC	LIC
DMAc Recuperado	0,45%	0,03%	0,53%	0,36%
DMAc Balanças DP	0,45%	0,03%	0,53%	0,37%

Na Figura 4.10 são apresentados os resultados obtidos da concentração de DMF no solvente recuperado. Este parâmetro tem uma evolução bastante semelhante à do solvente alimentado às balanças da área DP (Figura 4.11).

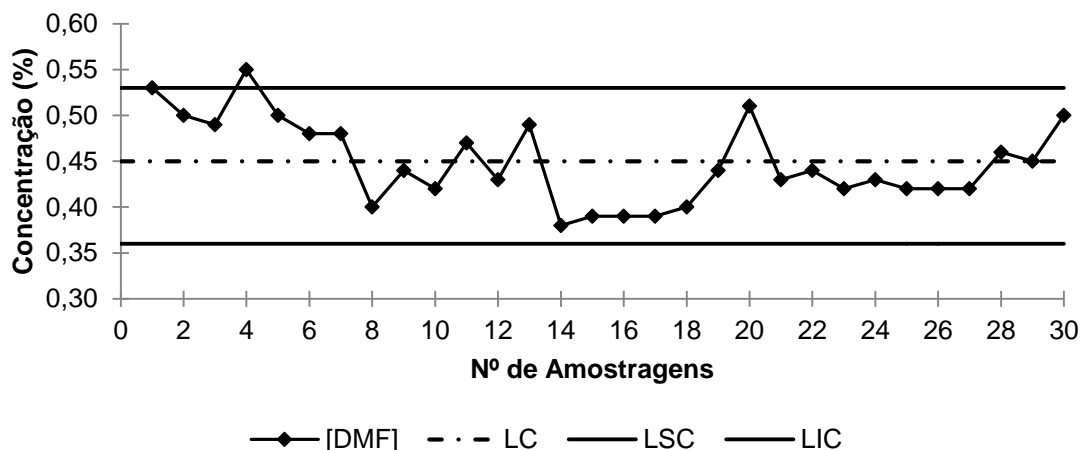


Figura 4.10- Carta de controlo de observações individuais para a concentração de N,N-dimetilformamida na DMAc recuperada desde Novembro 2014 a Fevereiro 2015.

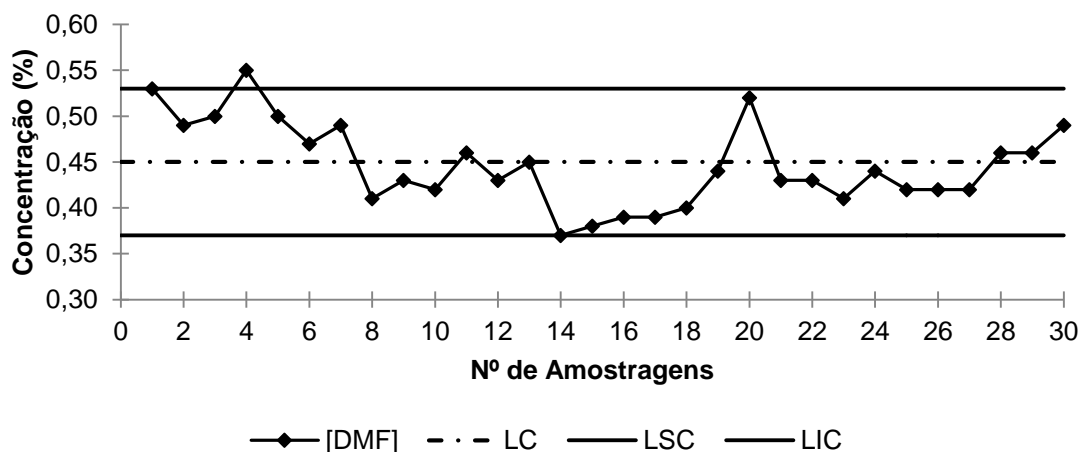


Figura 4.11- Carta de controlo de observações individuais para a concentração de N,N-dimetilformamida na DMAc alimentada às balanças na área DP de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.

Em ambos os casos a amostragem nº 4 corresponde a um ponto fora do limite superior de controlo. Também se pode observar que existem reduções de concentração maiores, por exemplo nas amostragens nº 8, 14 e 21. Estas amostragens refletem injeções de solvente

fresco no processo, que faz reduzir a quantidade de DMF no solvente. Relativamente ao limite central, este é igual para os dois casos referidos e toma o valor de 0,45% (m/m).

Como se pode verificar a concentração de DMF na N,N-dimetilacetamida de fornecedor é bastante uniforme e reduzida (Figura 4.12). Neste caso, os valores não excedem o limite superior de especificação.

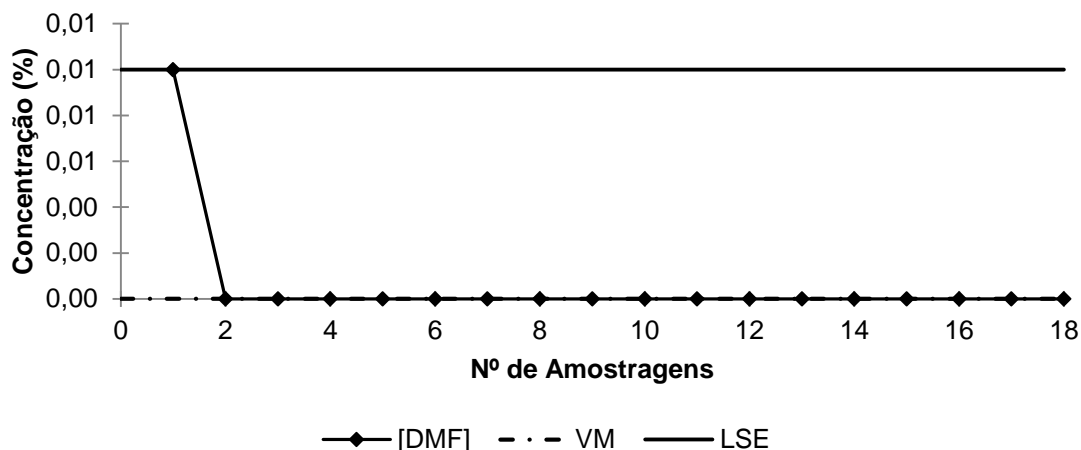


Figura 4.12- Valores obtidos para a concentração de N,N-dimetilformamida na DMAc de fornecedor.

A qualidade da DMAc de fornecedor está de acordo com os requisitos do processo, sendo a quantidade do contaminante DMF reduzida (valor médio de 0,00% (m/m)).

4.1.5 Concentração de Ferro

A concentração de ferro no solvente recuperado e no solvente alimentado às balanças da área DP é maioritariamente inferior a 0,03 ppm. Existem duas exceções que são dia 15 junho de 2015 para o DMAc recuperado e dia 5 de outubro de 2015 para o solvente alimentado às balanças da área DP, podendo-se verificar pela Tabela 9.8 em Anexo 9.4.

O teor de ferro é um parâmetro de controlo muito importante visto que é admissível que as tubagens e equipamentos possam sofrer corrosão motivada por parte do solvente. Como já referido em 2.4.1, a quantidade de ferro no solvente vai afetar, no processo de extrusão da fibra, a cor da fibra. A cor da fibra é um parâmetro crítico para o processo. No dia 15 de Julho de 2015, como o solvente que apresentou maior quantidade de ferro foi a DMAc recolhida diretamente da área SR, é provável que resulte da corrosão de algum equipamento desta área. Já no dia 5 de Outubro de 2015, como a maior concentração de ferro foi verificada na área DP significa que alguma tubagem ou tanque de armazenamento libertou alguma quantidade de ferro para o solvente. O solvente de fornecedor não apresenta em nenhuma amostragem a presença de ferro.

4.1.6 Índice de Refração

O índice de refração é um indicador da pureza do solvente. Sabe-se pela literatura [1] que a DMAc deve apresentar um índice de refração a 25°C de 1,4380, sendo aceitável para a pureza da DMAc comercial um índice de refração a 25°C na gama de 1,4380 a 1,4351.

A Figura 4.13 apresenta um valor médio para a DMAc recuperada de 1,4359, sendo este valor o mais elevado das três variantes de solvente analisado. Também se pode observar que os valores são uniformes e não excedem os limites de especificação.

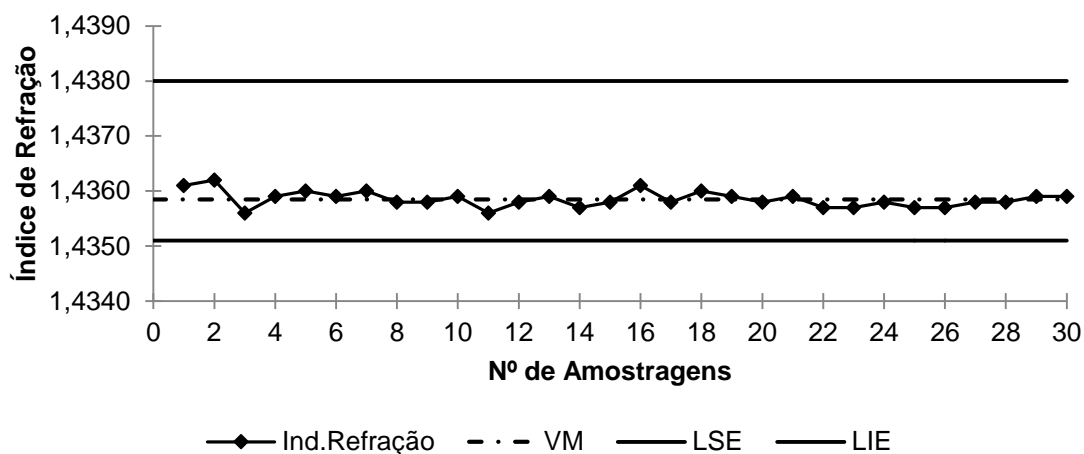


Figura 4.13- Valores obtidos para o índice de refração da DMAc recuperada de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.

Na Figura 4.14, é evidente que existe um ponto fora do limite inferior de especificação (amostragem nº4). Isto pode dever-se à contaminação do solvente por uma impureza de menor índice de refração.

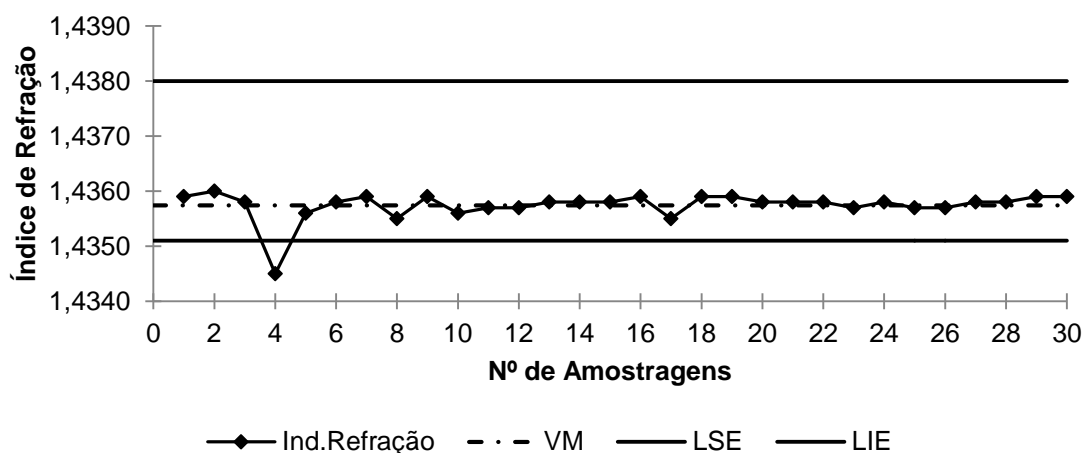


Figura 4.14- Valores obtidos para o índice de refração da DMAc alimentada às balanças na área DP de Novembro 2014 a Fevereiro 2015.

Nesta análise, o limite inferior de especificação é mais importante porque significa uma menor qualidade do solvente. O valor médio obtido para a DMAc alimentada às balanças da área DP é ligeiramente inferior à DMAc recuperada e toma o valor de 1,4357.

Na Figura 4.15 representa-se os valores obtidos para a DMAc de fornecedor. Pode-se verificar que os valores são muito próximos ao valor médio de 1,4358 e sempre dentro dos limites de especificação.

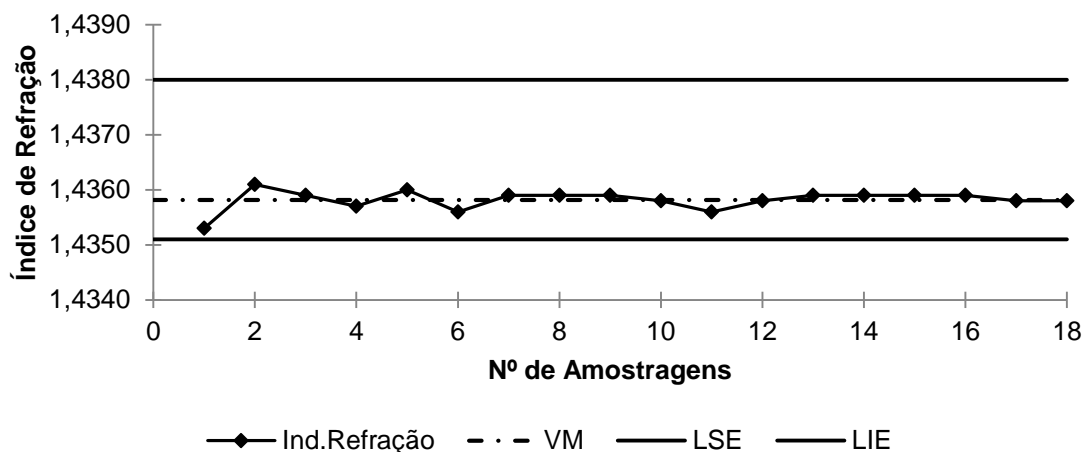


Figura 4.15- Valores obtidos para o índice de refração da DMAc de fornecedor de Dezembro 2014 a Dezembro 2015.

A técnica e equipamento utilizados nesta análise estão dependentes da capacidade ocular do analista, havendo um erro variável na medição dependente do analista. Também a turbidez e cor da amostra são um fator importante nesta análise.

4.1.7 Cor APHA

A cor APHA é um parâmetro que está dentro dos limites de especificação, podendo-se observar pela Tabela 9.10 no Anexo 9.4. Neste caso a cor APHA da N,N-dimetilacetamida está sempre abaixo do padrão nº 5. Este parâmetro é importante na medida em que se pode verificar se a N,N-dimetilacetamida contém algum tipo de contaminação, como por exemplo, maior quantidade de ferro. Esta análise é uma forma rápida, embora grosseira, de prever se o solvente está fora da qualidade exigida, sendo que neste caso esteve sempre dentro da especificação para todo o solvente analisado.

4.1.8 Teor de Sólidos

O teor de sólidos no solvente analisado é na maior parte das amostragens 0,00% (m/m). Os valores representam-se na Tabela 9.11 no Anexo 9.4 para a DMAc recuperada, a DMAc alimentada às balanças da área DP e para a DMAc de fornecedor. Este parâmetro não tem especificação comercial nem limites de qualidade para o solvente recuperado porque como foi

demonstrado é praticamente inexistente. Esta análise começou a ser realizada a 16-05-2015 num período que existiu um aumento da concentração de ferro no solvente e era necessário perceber se o solvente apresentava alguma quantidade de matéria não volátil.

Na 9ª amostragem a DMAc recuperada apresenta uma percentagem de sólidos de 0,01% (m/m) enquanto a DMAc alimentada às balanças na área DP apresenta essa percentagem na amostragem nº 16. Embora no processo de recuperação de solvente exista uma etapa de remoção de sólidos, é possível que uma percentagem residual de sólidos permaneça no solvente recuperado. Também é legítimo que, ao longo das tubagens e no tanque de armazenamento, algumas impurezas mesmo que residuais sejam arrastadas com o solvente para a área DP.

Assim, o teor de sólidos é um parâmetro importante de analisar para detetar irregularidades no processo ou no equipamento.

4.2 Emissões de DMAc para o Ar em Ambiente Fabril

Nesta secção optou-se pela representação dos resultados obtidos de forma a verificar se as emissões de solvente para o ar cumprem o limite legal recomendado.

O limite superior de especificação utilizado foi o limite imposto legalmente, referido no subcapítulo 2.2. O limite de alarme definiu-se internamente, sendo este limite o valor a partir do qual se deve informar a área da concentração elevada de DMAc no ar. Os limites estão representados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Limites de especificação utilizados na análise dos resultados relativos às emissões de N,N-dimetilacetamida para o ar

Limite	Concentração de DMAc (ppm)
Limite superior de especificação	10
Limite de alarme	6

As áreas analisadas foram as que, consoante a utilização do solvente DMAc no processo de produção de fibras acrílicas, estariam sujeitas a uma concentração potencialmente mais elevada deste solvente no ar. Estas áreas estão descritas na secção 2.4.1. A Instalação Piloto também foi alvo de análise porque faz pontualmente pequenas produções à escala piloto com uma SPM de dimensões menores.

4.2.1 Área de Extrusão da Fibra (SP)

Quando os valores estão fora do limite superior de especificação, as amostragens são reforçadas de forma a verificar se o problema tem origem no processo ou na técnica de amostragem. Nesta área normalmente os picos mais elevados de concentração de DMAc no ar

estão associados a problemas no sistema de exaustão. Este sistema está sujeito a imensas falhas, quer no material constituinte, quer no controle, que é feito por atuação manual.

É importante também referir que o equipamento de recolha foi alterado a partir de 24 de Setembro de 2015. As recolhas passaram a realizar-se com bomba de ar *SKC® 224-PCMTX8*, que substituiu um sistema artesanal anteriormente existente constituído por uma bomba de aquário ligada a um conta-litros.

Os resultados obtidos da concentração de N,N-dimetilacetamida no ar desta área encontram-se no Anexo 9.5.1.

A sala de JET's (Figura 4.16) é uma área onde as concentrações de DMAc não excedem o limite superior de especificação, sendo o valor médio de 3 ppm.

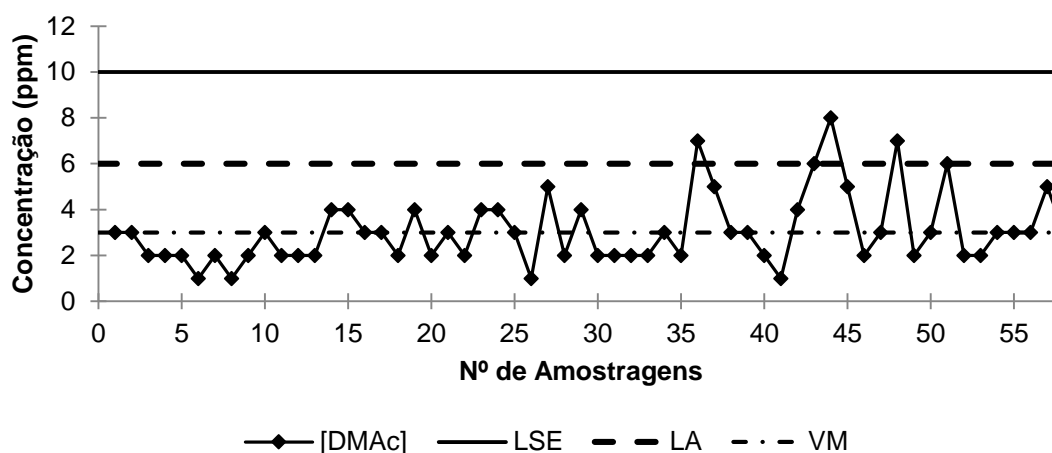


Figura 4.16- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar na sala de JET's da área SP.

Entre as amostragens nº36 e 41 (Novembro 2014 até Abril 2015) nota-se que houve um decréscimo sucessivo da concentração de DMAc no ar, podendo evidenciar que foi um decréscimo anormal de concentração por serem seis pontos. As causas normalmente devem-se a problemas na própria técnica de recolha, ou no equipamento de recolha, ou alguma contaminação. Também nesse período, pode ter ocorrido um melhoramento do sistema de exaustão da sala de JET's ou sucessivamente menor produção de fibras acrílicas durante as recolhas. Se a produção é reduzida, por consequência há menos trocas e limpezas de JET's nesse período.

Na sala de preparação de dispersões de pigmentos é onde ocorre a moagem dos pigmentos que contém alguma quantidade de solvente DMAc. Os resultados obtidos nas recolhas demonstram-se na Figura 4.17.

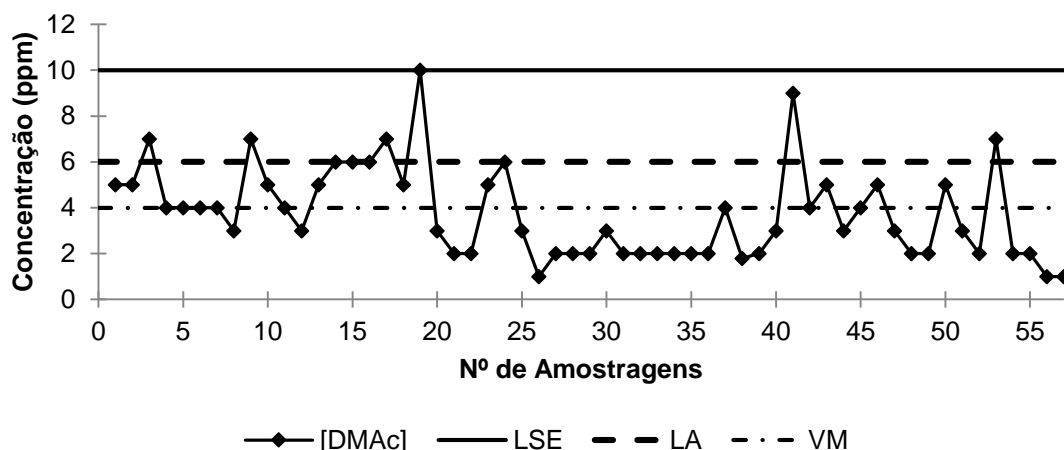


Figura 4.17- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar na Sala de Preparação de Dispersões de Pigmentos da área SP.

Na sala de preparação de dispersões de pigmentos, nota-se um padrão com doze pontos sucessivos abaixo do valor médio (amostragem 25 até 36). Isto pode significar que entre Dezembro de 2013 e Novembro de 2014 pode-se ter produzido menos fibra pigmentada, o que levou a menores concentrações de solvente no ar. Também no dia das recolhas de ar, nas amostragens referidas anteriormente, por coincidência poderia a moagem de pigmentos na sala ser reduzida. Os picos mais elevados que se observa na Figura 4.17 podem ser consequência da elevada produção na área SP, que, por proximidade geográfica à sala de preparação de dispersões de pigmentos, poderá ter contaminado esta sala ou devido a problemas no sistema de exaustão deste espaço.

Na Figura 4.18, apresentam-se os resultados relativos às recolhas elaboradas junto ao painel da área SP.

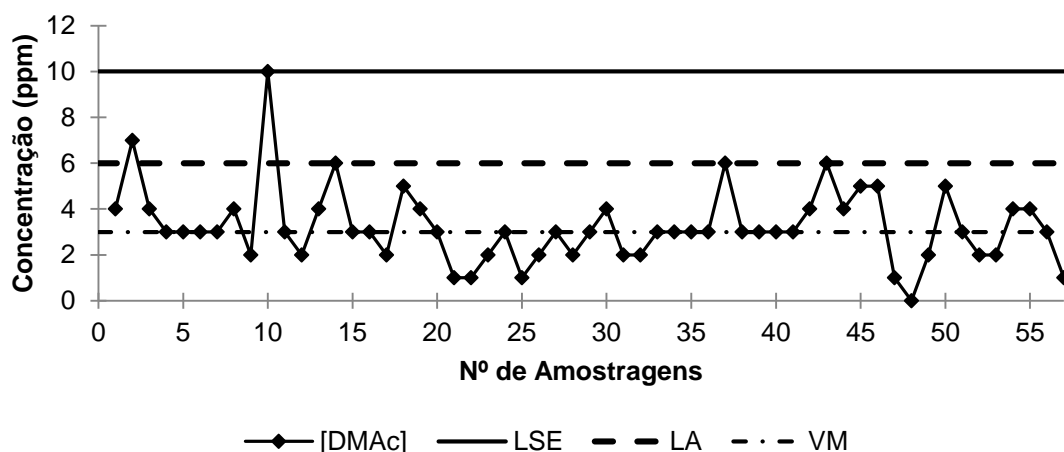


Figura 4.18- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no Pannel da área SP.

O painel é uma zona da área SP que não apresenta valores elevados de DMAc no ar, sendo o valor médio 3 ppm. O pico correspondente à amostragem nº 10 é o mais elevado e a elevada concentração de DMAc no ar deve-se presumivelmente à elevada produção nas SPM, mais concretamente no corredor da SPM 3 e 4, por proximidade de espaço ao painel. Também os picos mais elevados podem estar associados a alguma falha no sistema de exaustão. A amostragem nº 48 (09/10/2015), que tem o valor de 0 ppm, deve-se a problemas com o método de recolha, pois é improvável que numa área que trabalha constantemente com solvente ter concentração nula de DMAc no ar.

A análise da concentração de DMAc no ar nos corredores das máquinas de *spinning* inicia pela Figura 4.19, que corresponde às SPM 1 e 2.

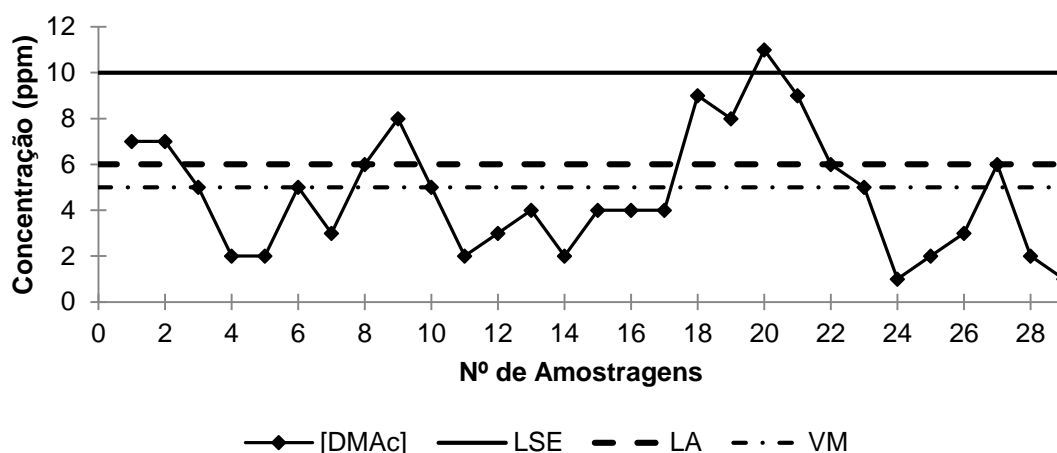


Figura 4.19- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 1 e 2 na área SP.

No corredor entre a SPM 1 e 2 existe uma observação que excede o limite superior de especificação. O ponto referido corresponde à amostragem nº 20 (dia 26/05/15). Os dados relativos à Figura 4.19 estão representados no Anexo 9.5.1 (Tabela 9.15).

As causas mais comuns para concentrações maiores nas máquinas de *spinning* são problemas no sistema de exaustão húmida. As torres do sistema de exaustão, por vezes, podem ter fugas e, por isso, captar ar também do exterior, o que vai diminuir a eficiência da exaustão do interior. A exaustão tem que ser o mais eficiente possível, pois as elevadas temperaturas dentro na área de extrusão favorecem a evaporação do solvente para o ar. Também outra possível causa é o facto de as proteções das cubas de coagulação estarem por vezes abertas devido a ajustes e problemas que os operadores têm de resolver nas máquinas. Elevado número de máquinas associadas à mesma torre em funcionamento simultâneo, a produzir variedades de elevada produtividade, podendo sobrecarregar o sistema, poderá ser outra causa possível. O número de arranques de máquinas durante a recolha também poderá ter influenciado alguns dos resultados, pois nesta fase normalmente o teor de DMAc no ar ambiente sofre um pico porque todos os protetores da SPM que ajudam na exaustão estão abertos (tampas das cubas de coagulação e mesas de lavagem, por exemplo).

O método utilizado na recolha de DMAc do ar também pode estar desajustado e interferir nos resultados. Por exemplo, ocorrer recolha de volume de ar insuficiente por caudal de amostragem mal ajustado ou queda de água para a bomba de sucção de ar. Outra possível fonte de erro poderá ser o caudal de recolha demasiado elevado ou demasiado baixo, que vai interferir na dimensão das bolhas de ar em contacto com a água ou ainda contaminação da amostra durante o método de análise no laboratório.

O valor da amostragem nº 20 não se repetiu, neste caso, e assim não se pôde concluir acerca do que originou este valor elevado.

O resultado da amostragem nº 19 ultrapassou o limite de alarme. Durante esta recolha a SPM 2 parou e arrancou, o que teve influência no valor observado.

Na Figura 4.20 representa-se os resultados das recolhas efetuadas no corredor entre as SPM 3 e 4.

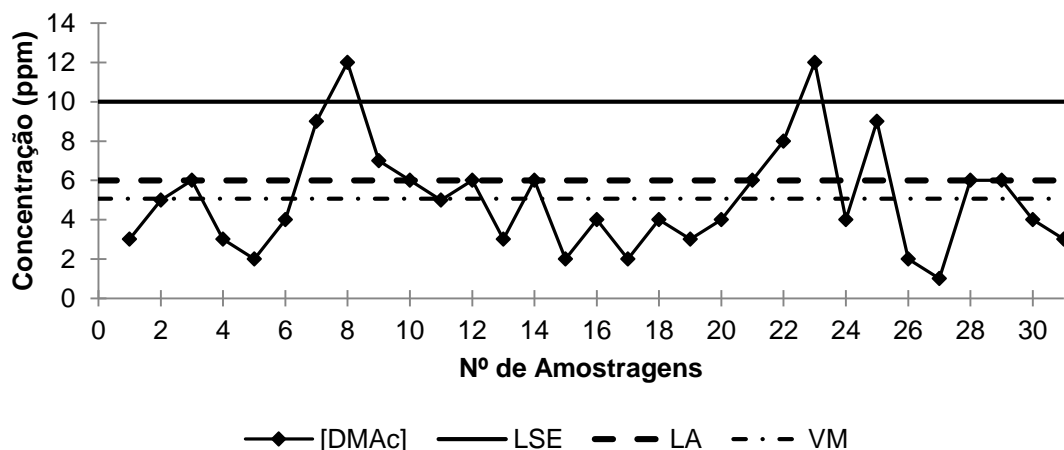


Figura 4.20- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 3 e 4 da área SP.

Neste corredor ocorreu dois pontos fora do limite superior de especificação. O pico correspondente à amostragem nº 8 é uma repetição da amostragem nº 7 porque na amostragem nº 7 a concentração de DMAc no ar já estava acima do limite de alarme. Assim, pode-se concluir que realmente entre estas duas amostragens (dias 25 e 26 de Fevereiro de 2013) existia um problema no sistema de exaustão deste corredor. Poder-se-ia concluir melhor sobre a eficiência da exaustão se houvesse valores do corredor das SPM 1 e 2 também neste período, porque ambos os corredores estão ligados à mesma torre de exaustão. A amostragem nº 9 é uma repetição da amostragem nº 8. Assim, permitiu verificar que o fator que estava a interferir com a exaustão neste período foi reparado.

Na 23ª amostragem, obteve-se uma concentração que excedeu o limite superior de especificação. Neste caso, a amostragem nº 24 também é uma repetição da anterior e verificou-se que o problema foi resolvido. Assim, esta ocorrência pode-se dever à insuficiência da exaustão ou ao método de recolha e análise da amostra.

Na Figura 4.21 representa-se os resultados das recolhas elaboradas no corredor entre as SPM 5 e 6.

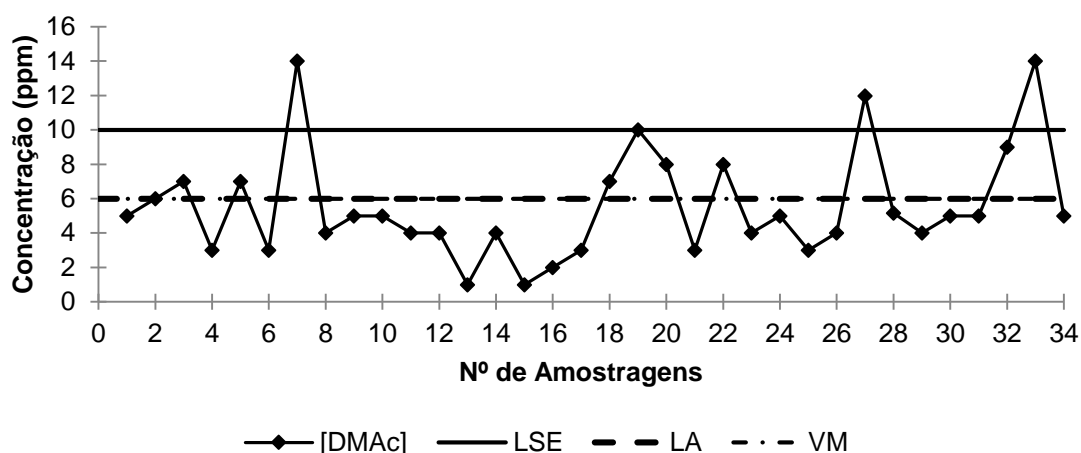


Figura 4.21- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 5 e 6 da área SP.

Neste caso, também existem pontos que excedem o limite superior de especificação que correspondem às amostragens nº 7, 27 e 33. Durante a amostragem nº 7 ocorreu a paragem da SPM 6 e como explicado anteriormente, origina valores maiores de concentração de DMAc no ar. A amostragem nº 8 é uma repetição da amostragem nº 7 e demonstra que o valor que se obteve adveio efetivamente da paragem da SPM 6. Relativamente às amostragens nº 27 e 33 também se repetiu o ensaio obtendo-se valores inferiores que correspondem às amostragens nº 28 e 34. Problemas no sistema de exaustão estão relacionados com a obtenção dos valores mais elevados referidos.

Na amostragem nº 19 obteve-se 10 ppm que embora não exceda o limite é um valor elevado e é consequência da paragem da SPM 5.

Relativamente ao valor médio, este é o corredor que apresenta um maior valor de concentração de DMAc no ar de 6 ppm e assim, a média dos valores que se obteve é igual ao limite de alarme. Este corredor situa-se ao meio do edifício, o que torna este local uma zona mais quente e favorável à evaporação do solvente para o ar.

Na Figura 4.22 representa-se os resultados das recolhas de DMAc no ar realizadas no corredor entre as SPM 7 e 8.

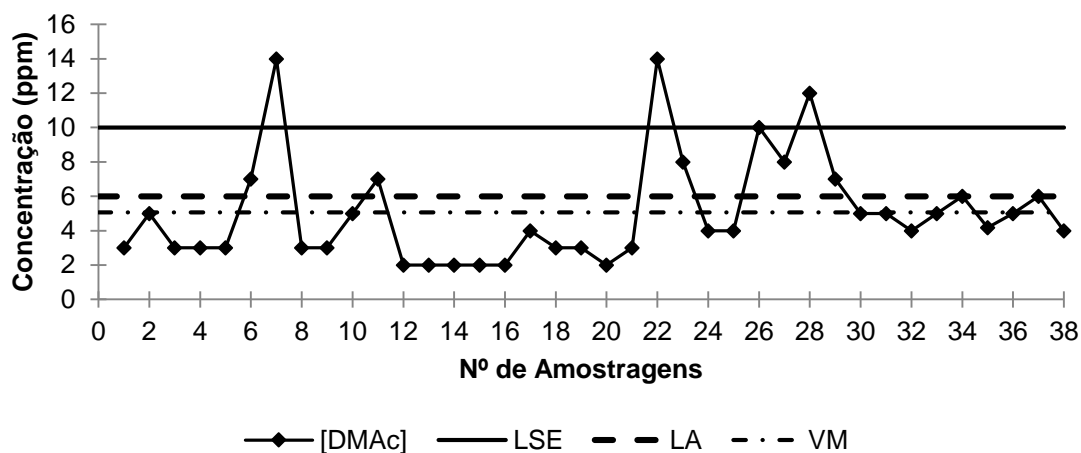


Figura 4.22- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 7 e 8 da área SP.

Pela análise da Figura 4.22 também se observa amostragens que excedem o limite superior de especificação. Analogamente a outros corredores de máquinas de *spinning*, nas amostragens nº 22 e 28 efetuou-se repetição que corresponde às amostragens seguintes, ou seja 23ª e 29ª amostragens. Pelo valor resultante das repetições pode-se afirmar que o problema foi devido ao sistema de exaustão ou a contaminações durante o método de recolha e análise. No caso da amostragem nº 7, não se tem registo de repetição, mas este valor elevado deriva da paragem da SPM 6, que se situa exatamente ao lado deste corredor.

Na Figura 4.22 também é evidente a existência de 10 pontos seguidos abaixo do valor central, que pode indicar uma melhoria no processo. Neste caso, as amostragens nº 12 até à nº 21 coincidiram no ano de 2014, em que a SPM 10 foi reconvertida para produzir percursos de fibra de carbono. Durante os trabalhos de reconversão havia mais arejamento do espaço junto a este corredor, por exemplo as janelas abertas, e a torre de exaustão recebia a alimentação de menos uma SPM.

O valor médio, ou seja, a média dos valores obtidos neste corredor é de 5 ppm, que está muito próximo do limite de alarme.

Os resultados das recolhas de DMAc no ar realizadas no corredor entre as SPM 9 e 10 representam-se na Figura 4.23.

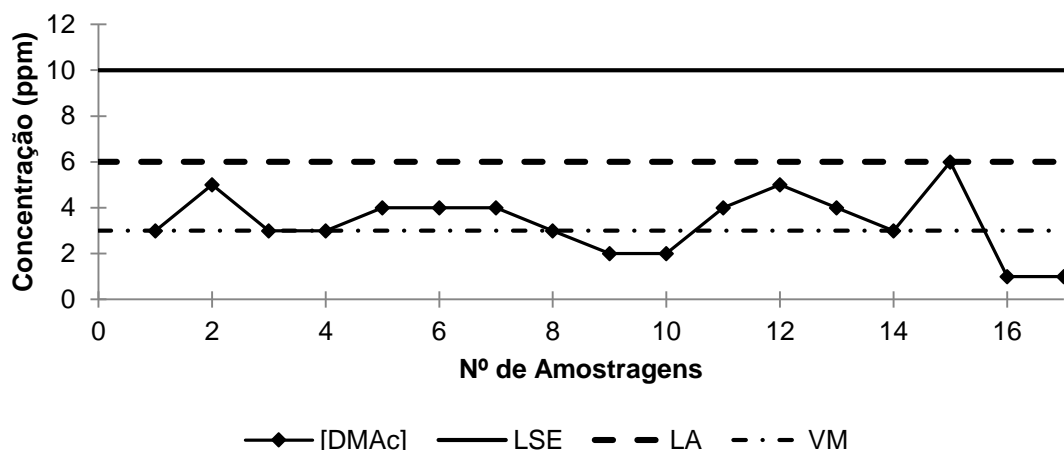


Figura 4.23- Resultados obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 9 e 10 da área SP.

Pela Figura 4.23, pode-se verificar que não existem pontos acima do limite legal. O número de amostragens é reduzido em relação aos outros corredores porque a SPM 10 foi reconvertida durante 2014. Assim, tem-se um intervalo largo entre as amostragens por este motivo. A SPM 10 foi ligada ao sistema de exaustão SP517A que engloba as SPM 5 a 10. Isto levou a uma maior carga na torre do sistema de exaustão, embora este corredor não apresente concentrações elevadas de solvente no ar, quando a SPM 10 está a funcionar simultaneamente com outras máquinas os outros corredores apresentam maiores valores de DMAc no ar.

4.2.2 Área de Preparação do Xarope (DP)

Nesta área, as amostragens começaram em Outubro de 2015. Sendo a sala de controlo alvo de duas recolhas por mês, os filtros prensa uma recolha em funcionamento normal e outra recolha na abertura e troca de panos. Assim, os resultados obtidos não são suficientes para uma análise completa e rigorosa da área. Por este motivo, na sala de controlo compara-se a média com o valor médio do painel da área SP, por proximidade geográfica no que se refere à distância à zona crítica de emissão de solvente. Embora a sala de controlo esteja mais protegida do exterior, pelas paredes e ventilação, também está exposta à DMAc. No caso dos filtros prensa, comparou-se o funcionamento de rotina com o valor mais baixo da área SP por semelhança de dimensões de espaço e a recolha no momento da abertura dos filtros pensa com a sala de JET's pela conjuntura técnica no que refere à probabilidade de emissões ser similar. A área DP e a área SP, embora sejam diferentes no tipo de função no processo, situam-se no mesmo edifício e estão interligadas.

As Tabelas com os resultados das recolhas relativas a esta área são apresentadas no Anexo 9.5.2.

Na Figura 4.24, representa-se os valores obtidos para a concentração de DMAc no ar na sala de controlo da área DP.

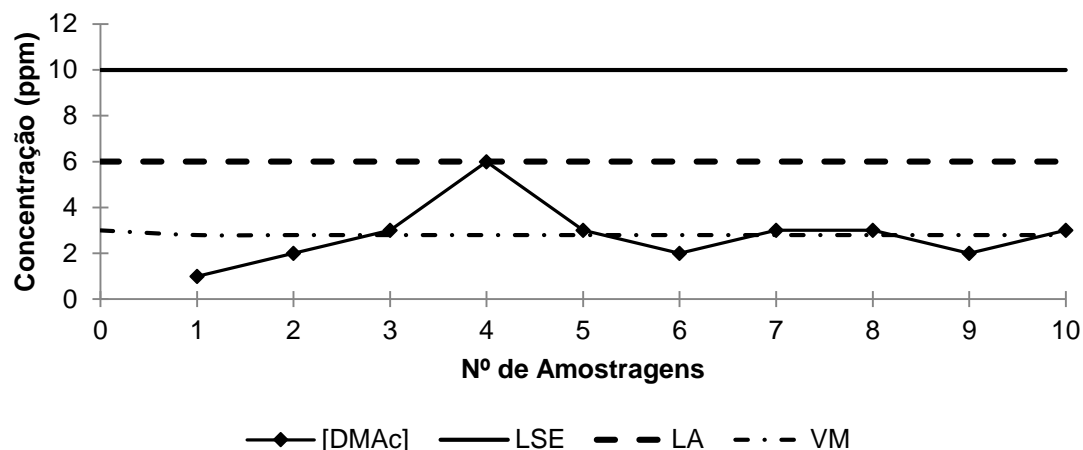


Figura 4.24- Resultados obtidos para a concentração de DMAc no ar na sala de controlo da área DP.

Na sala de controlo da área DP, os valores obtidos não excedem o limite de especificação. Esta sala situa-se imediatamente ao lado da sala de preparação de dispersões de pigmentos. Logo se houver maior concentração de DMAc no ar da sala de moagem de pigmentos, os valores na sala de controlo também podem ser mais elevados se existir fissuras no isolamento da sala de controlo. Os resultados de maior concentração, por exemplo, amostragem nº 4 devem-se à causa referida anteriormente. Outra explicação para valores elevados são falhas pontuais no funcionamento do sistema de exaustão que impliquem maior concentração do solvente no ar.

Neste caso, o valor médio da concentração de DMAc no ar é igual ao valor médio do painel da área SP (3 ppm), sendo a comparação entre estes locais no que se refere à probabilidade de emissões, exequível.

Nos filtros prensa o valor médio é também de 3 ppm (Figura 4.25). Assim, a opção de comparar estes resultados com o valor médio menor obtido na área SP também foi considerada uma analogia adequada no que se refere à probabilidade de emissões de DMAc para o ar ambiente fabril.

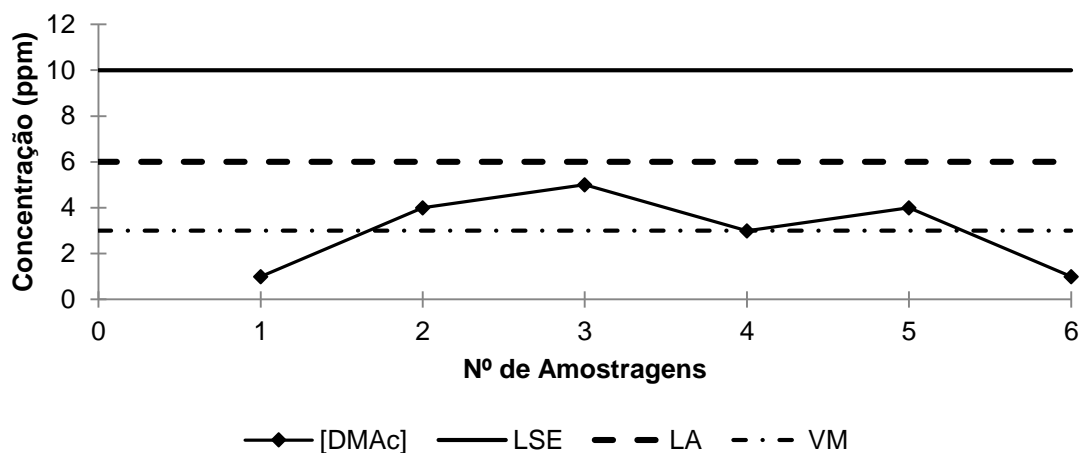


Figura 4.25- Resultados obtidos para a concentração de DMac no ar filtros prensa, em funcionamento normal, na área DP.

Neste caso, obteve-se valores abaixo do limite de especificação e do limite de alarme. Como apenas se obteve seis amostragens, a análise não pode ser conclusiva. Contudo, das amostragens realizadas, é expectável se esta área se mantiver com o funcionamento atual, o sistema de exaustão é eficiente.

Na abertura para a troca de panos dos filtros prensa, ao contrário do previsto, os resultados de concentração do solvente no ar ambiente fabril obtidos foram reduzidos (Figura 4.26).

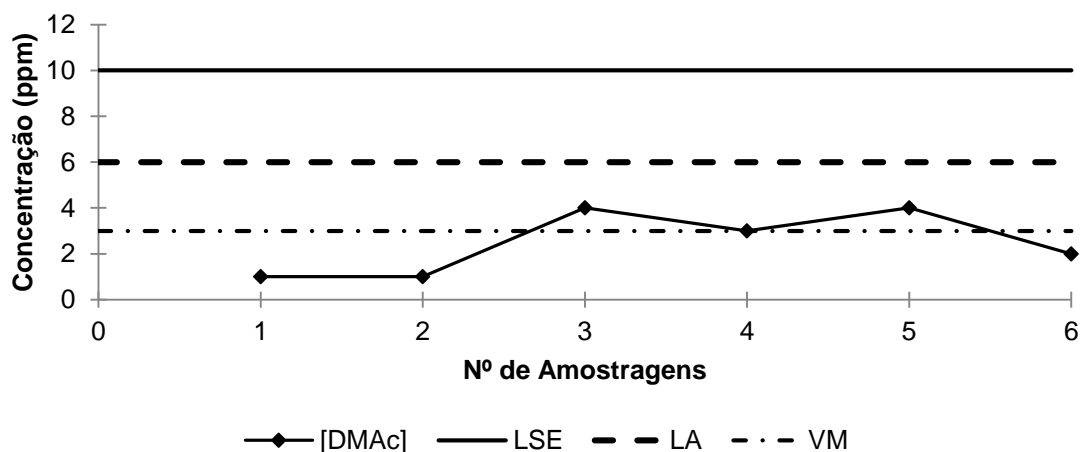


Figura 4.26- Resultados obtidos para a concentração de DMac no ar filtros prensa, na abertura e troca de panos, na área DP.

Durante a abertura dos filtros prensa, seria expectável a libertação de uma grande quantidade de solvente para o ar ambiente fabril. Os valores representados na Figura 4.26 estão abaixo do limite de especificação e com valor médio de 3 ppm. O valor médio também correspondeu ao valor médio da sala de JET's, que se considerou um espaço semelhante no que se refere à probabilidade de emissões de DMac para o ar ambiente fabril. Por conseguinte,

o método de recolha para este tipo de libertação de solvente, ou seja, períodos curtos não é eficaz. Logo, não se pode garantir que futuramente estes valores permaneçam dentro de especificação.

4.2.3 Área de Recuperação de Solvente (SR)

Tal como efetuado na área DP, o número de amostragens não é suficiente para fazer uma análise conclusiva e credível. Assim, optou-se por comparar os resultados da concentração de DMAc no ar no funcionamento normal (rotina) do *Pan-dryer* com o momento em que se efetua a abertura para a remoção de sólidos. Neste caso, não ocorreu nenhum período semelhante onde se tivesse efetuado recolhas, tornando-se impossível de comparar os resultados com outra zona da fábrica já observada. Os valores obtidos estão ilustrados na Figura 4.27 e representam-se no Anexo 9.5.3.

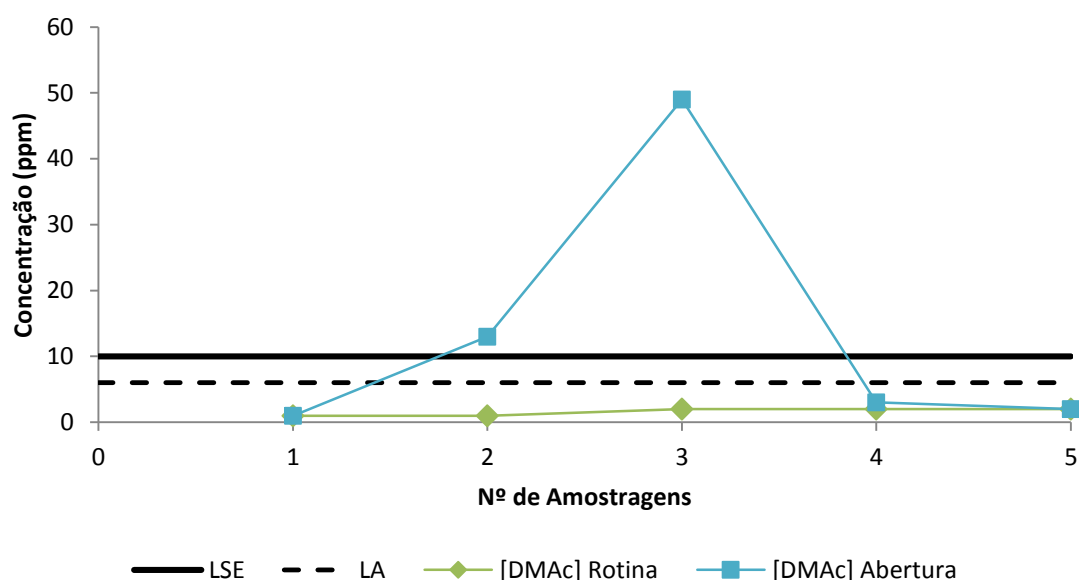


Figura 4.27- Comparação entre os valores obtido para a concentração de DMAc no ar no *Pan-dryer* em funcionamento normal e quando se efetua a abertura para remoção de sólidos.

No momento em que o *Pan-dryer* é aberto é expectável haver uma concentração de N,N-dimetilacetamida no ar devido à libertação de vapor com DMAc. O método de amostragem não é o mais correto nesta situação, pois nem sempre se conseguiu isolar o pico do momento da abertura, obtendo-se em algumas recolhas pontos com concentração muito baixa na abertura do *Pan-dryer*. Supostamente este método é fiável para 18 Litros de ar recolhido em três horas com caudal de 0,1 L/min. A abertura e limpeza do *Pan-dryer* dura cerca de 10 a 15 minutos. Assim, a quantidade de ar recolhido é muito pequena, tornando o resultado pouco fiável e variável. Este método fornece resultados como uma média de concentração de DMAc num certo ponto de amostragem num certo período de tempo. Neste caso, era mais indicado a recolha amostras instantâneas e representá-las graficamente de forma a saber o valor do pico.

No caso do funcionamento de rotina do *Pan-dryer* é natural que os valores de concentração de DMAc no ar sejam abaixo do limite regulamentado porque o local é bastante arejado. O *Pan-dryer* situa-se numa estrutura sem paredes. Esta recolha está de acordo com o método utilizado porque se pretende medir uma concentração média de DMAc num período de tempo mais alargado.

4.2.4 Instalação Piloto

Nesta área, por semelhança funcional, resolveu-se comparar os resultados com a área SP. No funcionamento em cruzeiro da SPM (Figura 4.28) comparou-se com a média das médias dos valores das SPM da área SP e no arranque da máquina de *Spinning* (Figura 4.29) comparou-se com o maior valor médio obtido nas SPM da área SP (correspondente ao valor médio da SPM 5 e 6). Esta comparação foi necessária devido à falta de resultados obtidos nesta área para se fazer uma análise credível. Obteve-se apenas cinco resultados deste Outubro 2015 até Fevereiro 2016. Os resultados de DMAc no ar ambiente da IP apresentam-se no Anexo 9.5.4.

Na Figura 4.28 pode-se observar a média real dos valores obtido é 2 ppm e nenhum valor chega a atingir a média das SPM da área SP que é de 5 ppm.

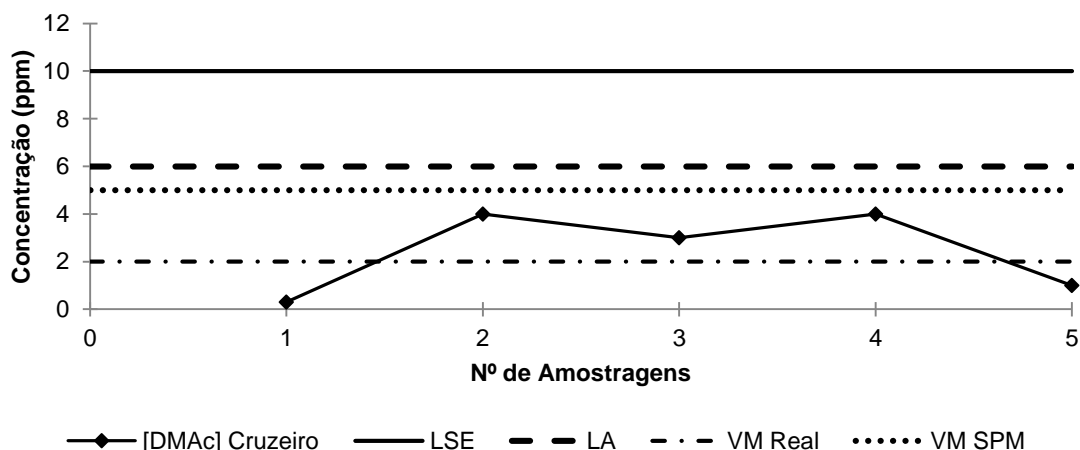


Figura 4.28- Emissões de DMAc para o ar na instalação piloto, junto à máquina de *spinning*, em funcionamento cruzeiro.

Esta comparação, por semelhança de espaço é um pouco grosseira, porque enquanto na IP se tem apenas uma SPM de dimensões menores, na área SP existem 10 SPM de dimensões maiores e a trabalhar com caudais mais elevados de solvente.

Pelos cinco resultados obtidos, não se pode afirmar que os valores nunca serão mais elevados ou que exista alguma causa especial que levará ao aumento destes valores. Por exemplo, se houver uma produção maior. O valor correspondente à primeira amostragem é próximo de zero, evidenciando que essa recolha foi possivelmente mal concebida. Mesmo

sendo os valores obtidos valores abaixo do limite de alarme, não são nulos porque existe sempre alguma probabilidade de ocorrerem emissões de solvente no ar ambiente fabril.

No arranque da SPM na IP só foi possível obter três resultados, ilustrados na Figura 4.29. Estes resultados, recolhidos de Outubro de 2015 a Fevereiro de 2016, compararam-se com o maior valor médio obtido nas SPM na área SP, porque em situação de arranque de SPM, verificou-se que os valores de DMAc no ar eram mais elevados. Neste caso, também se verificou que o valor médio real, que era de 3 ppm, é superior ao funcionamento cruzeiro da SPM na IP, mas é duas vezes menor que na área SP.

O maior valor obtido neste caso é de 4 ppm, assim como no funcionamento cruzeiro da SPM. Assim, é importante referir que estas recolhas são feitas em períodos de tempo muito curtos, cerca de 1h a 1:30h, mantendo o mesmo caudal (cerca de 100 cm³/min). Neste caso, as amostragens têm um erro maior devido ao próprio método de amostragem que exige uma quantidade de ar recolhida maior.

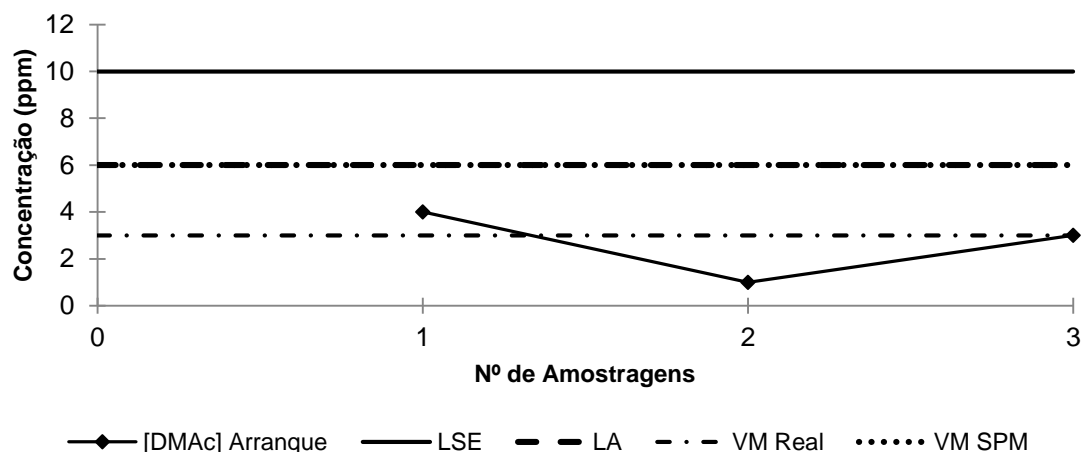


Figura 4.29- Emissões de DMAc para o ar na instalação piloto, junto à máquina de *spinning*, no arranque da máquina.

Em suma, é aconselhável a continuação das amostragens nesta área até se obter um número de valores aceitáveis para uma análise correta. As recolhas durante o arranque da SPM devem ser feitas através de outro método mais eficaz de análise de valores de pico. Se os valores se mantiverem neste nível, então pode-se controlar esta área com menos frequência da atual, pois os operários não correm perigo de inalação excessiva deste solvente.

4.2.5 Avaliação da Robustez do Método de Recolha

Com o intuito de averiguar se o método utilizado para recolha de DMAc do ar era fidedigno, elaboraram-se dois testes em laboratório, dois testes ao material utilizado nas recolhas e um teste no momento das recolhas.

O primeiro teste foi realizado numa montagem em circuito fechado, como mostra a Figura 4.30. Colocou-se 10 cm³ duma solução com 200 ppm de DMAc num *Erlenmeyer* e

deixou-se evaporar durante 24 horas numa placa de aquecimento *LBX® instruments HO1 series*. Ligou-se a bomba de sucção *SKC® 224-PCMTX8* a dois lavadores de gás em série. A solução obtida foi diluída para um balão volumétrico de 100 cm³ de modo a se obter aproximadamente 20 ppm no primeiro frasco.

$$200 \text{ mg} \times 10 \text{ cm}^3 = C \times 100 \text{ cm}^3 \Leftrightarrow C = 20 \text{ mg/cm}^3 \quad \text{Equação 4.5}$$

Por fim leu-se as amostras no espectrofotómetro *HITACHI® U-2010*.



Figura 4.30- Montagem utilizada no primeiro teste de robustez do método utilizado.

Na Tabela 4.5 representa-se os resultados obtidos no primeiro teste de robustez.

Tabela 4.5- Concentração de DMAc obtida no primeiro teste realizado em laboratório

	[DMAc] (ppm)
Frasco 1	0,751
Frasco 2	0,732

Os resultados não são os esperados. Obteve-se aproximadamente 90% de perdas (Tabela 4.5). Estas perdas deveram-se principalmente à condensação nas paredes dos tubos, devido ao ponto de ebulição elevado da DMAc e da água. A evaporação da amostra não foi total e como o ponto de ebulição da DMAc é superior ao da água, a maior parte da DMAc ficou no líquido que não evaporou.

Com vista a avaliar se o material utilizado, principalmente o tubo com a placa difusora teria alguma contaminação residual significativa, colocou-se uma quantidade aproximada de 20 cm³ no frasco lavador de gás e mergulhou-se o tubo com a placa porosa durante 1 hora. Analisou-se diretamente essa água no espectrofotómetro *HITACHI® U-2010*. Na segunda medição, deixou-se o tubo com a placa porosa dentro de água desionizada durante 3 horas e trocou-se a água duas vezes. Pode-se verificar pela Tabela 4.6 que a contaminação é

insignificante e a absorvância lida pelo espectrofotómetro é comparável com o próprio erro do equipamento (Tabela 3.1 do subcapítulo 3.1.6).

Tabela 4.6- Resultados do teste ao material utilizado nas recolhas de DMAc no ar

	Abs (210nm)	[DMAc] (ppm)
Medição 1	0,019	0,305
Medição 2	0,020	0,314

No segundo teste realizado, partiu-se de uma solução de 2000 ppm e fez-se uma diluição de 1 cm³ para um balão volumétrico de 100 cm³. Colocou-se 25 cm³ dessa solução num *Erlenmeyer* e deixou-se evaporar numa placa de aquecimento *LBX® instruments HO1 series* e tapou-se com o recipiente de plástico isolador como mostra a Figura 4.31 e 4.32.



Figura 4.31- Montagem utilizada para verificação do método de recolha de DMAc no ar.



Figura 4.32- Visão pormenorizada do interior do recipiente fechado.

Ligou-se um tubo do recipiente plástico ao lavador de gases e do lavador de gases à bomba de sucção *SKC® 224-PCMTX8*. Deixou-se evaporar a solução durante um tempo controlado. No final, passou-se a água com solvente contida no lavador de gases para um balão volumétrico de 50 cm³ e perfez-se o volume com água desionizada. Assim, o que se deveria obter idealmente depois da diluição seria 10 ppm (Equação 4.4). Os resultados obtidos com o auxílio do espectrofotómetro *HITACHI® U-2010* encontram-se na Tabela 4.7.

$$200 \text{ mg} \times 25 \text{ cm}^3 = C \times 50 \text{ cm}^3 \Leftrightarrow C = 10 \text{ mg/cm}^3 \quad \text{Equação 4.6}$$

Tabela 4.7-Resultados do segundo teste em laboratório para verificar a robustez do método

	Duração (min)	Abs (nm)	[DMAc] (ppm)
Análise 1	223	0,206	3,898
Análise 2	458	0,327	6,227
Análise 3	470	0,366	6,977
Análise 4	1440	0,939	17,999

Nas três primeiras análises, não se obteve a concentração de 10 ppm esperada porque houve perdas para o meio devido ao facto do sistema não ser completamente isolado. Também ocorreram perdas devido à condensação nas paredes do recipiente de plástico, podendo-se observar na Figura 4.33, e no tubo de recolha de ar como ilustra a Figura 4.34.



Figura 4.33-Condensação de vapor nas paredes do recipiente plástico.



Figura 4.34- Condensação no tubo de recolha de ar.

Nas análises 3 e 4 obtiveram-se valores concordantes de concentração de DMAc, pois o tempo de recolha era semelhante. De forma a avaliar se o tempo de recolha era um fator que influenciava as perdas, na análise 4 deixou-se recolher ar durante 24h. Nesta análise obteve-se um valor acima do esperado, provando que existem contaminações relevantes no tubo de recolha de ar ou no próprio recipiente.

De forma a verificar se as contaminações resultavam do tubo de recolha de ar, fez-se uma recolha numa zona isenta de DMAc no ar. Primeiro utilizou-se o tubo sem ser lavado. A segunda recolha realizou-se com um tubo novo e a terceira recolha com o tubo usual mas depois de ser lavado e fervido a 100°C, aproximadamente. Os resultados encontram-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8- Valores das amostragens realizadas numa zona isenta de DMAc

	Duração (min)	Volume (L)	[DMAc] água (ppm)	[DMAc] no ar (ppm)
Tubo Normal	142	14,09	1,700	2
Tubo Novo	93	9,39	0,183	0
Tubo Normal depois de lavado	200	20,00	0,387	0

O terceiro teste para avaliar a robustez do método foi efetuar recolhas utilizando dois lavadores de gás em série, em vez de se utilizar apenas um lavador de gás. Usou-se este procedimento para fazer recolhas de DMAc no ar na área SP durante a recolha na sala de JET's e na sala de preparação de dispersões de pigmentos e na instalação piloto. As perdas do frasco 1 para o frasco 2 que se obteve são apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9- Perdas obtidas durante o terceiro teste de verificação de robustez do método de recolha

	Duração (min)	Frasco 1	Frasco 2	Perda (%)
Sala de JET's	149	1,919	0,355	18,50
Sala de Preparação de Dispersões de Pigmentos	176	1,007	0,422	41,91
IP SPM (cruzeiro)	145	1,311	0,518	39,51

Como conclusão dos testes apresentados, pode-se referir que o método utilizado nas recolhas de DMAc do ar tem algum desvio ao funcionamento ideal. De qualquer forma, não se pode ignorar que existe sempre alguma contaminação e algum tipo de perdas durante a execução dos testes.

5 Conclusões

Na caracterização do solvente DMAc pode-se concluir que, em relação à concentração de ácido acético, o solvente recuperado na fábrica, embora esteja sempre abaixo do limite de especificação, apresenta quantidades superiores às do solvente de fornecedor. Como foi referido nos subcapítulos 2.1 e 2.4.1, o ácido acético forma um azeótropo com a N,N-dimetilacetamida, tornando o seu processo de separação bastante difícil. Para melhorar este parâmetro, pode-se produzir N,N-dimetilacetamida com outros reagentes, conforme referido no subcapítulo 2.1. Contudo, para além dos significativos constrangimentos económicos em termos de investimento, permaneceria um constrangimento de natureza técnica: não se recuperava o ácido acético proveniente das soluções de corantes, tornando o processo economicamente menos viável.

Verificou-se também que a concentração de água na DMAc era superior no solvente recuperado na fábrica em relação ao solvente de fornecedor. Entre o solvente recuperado e a DMAc alimentada às balanças da área DP existe uma diferença no valor médio de 0,009%, evidenciando que entre o percurso da área SR até à área DP o solvente esteve exposto a humidade. Também se observou que os resultados estabilizaram a partir da amostragem nº8 para o solvente recuperado e amostragem nº14 para o solvente alimentado às balanças da área DP, tornando-se muito próximos do limite inferior. Este acontecimento sugere que houve uma melhoria nas condições de operação do processo de destilação na área de recuperação de solvente ou a introdução de um *make-up* de solvente fresco, que poderá ter levado a uma diminuição do teor de água no solvente recuperado.

A concentração de dimetilamina na DMAc é um parâmetro que permaneceu dentro de especificação. A oscilação da concentração de dimetilamina no solvente deveu-se maioritariamente a problemas no processo de recuperação de solvente na área SR. Na coluna de primeiro efeito da área SR ocorre a separação da DMA do solvente por destilação. Assim, a concentração de DMA no solvente depende do bom funcionamento desta coluna.

O solvente de fornecedor tem menor concentração do contaminante N,N-dimetilformamida do que a DMAc recuperada na instalação fabril. A DMAc de fornecedor é importante no controlo deste parâmetro porque a sua injeção no processo revelou ser essencial para melhorar a qualidade da DMAc recuperada. O percurso do solvente da área SR para a área DP não prejudica a qualidade do solvente no que respeita à concentração de DMF.

A concentração de ferro no solvente, a cor APHA e o teor em sólidos revelaram-se uniformes no processo. A quantidade de ferro pode afetar a cor da fibra e permite prever se existe corrosão em algum equipamento ou tubagens, sendo importante verificar o seu valor. A cor APHA e o teor em sólidos permitem prever se o solvente tem algum tipo de contaminação, como por exemplo a concentração de ferro elevada.

O índice de refração é indicador da pureza do solvente e apresenta valores bastante regulares para a DMAc analisada. Neste caso, o solvente recuperado tem a mesma qualidade do solvente de fornecedor.

Pelo estudo comparativo entre os três tipos de solvente analisado, pode-se concluir que os parâmetros em que a DMAc se revela mais coerente são o índice de refração, a concentração de ferro no solvente, a cor APHA e o teor em sólidos.

Relativamente às emissões de DMAc para o ar pode-se concluir que a área sujeita a maior impacto das emissões deste solvente é a área SP.

Na área SP, os valores elevados de concentração de DMAc no ar devem-se principalmente a problemas no sistema de exaustão. O sistema de exaustão está sujeito a diversas falhas, quer relacionadas com o funcionamento das torres de exaustão quer com o controlo do sistema, que é feito manualmente. A automatização do sistema de controlo da exaustão é uma oportunidade de melhoria que sugiro na sequência deste trabalho.

A sala de JET's é uma área cujo impacto de emissões de DMAc se revelou dependente da produção nas máquinas de *spinning*. A concentração de DMAc na sala de preparação de dispersões de pigmentos dependeu da quantidade de pigmentos moídos e da produção na área SP, devido à proximidade geográfica de ambas as áreas. O painel é uma zona da área SP que não apresenta valores elevados de DMAc no ar, mas também depende da produção no corredor das SPM 3 e 4 por proximidade geográfica.

Nos corredores entre as máquinas de *spinning*, foi obtido o maior impacto no ar ambiente fabril em termos de emissões, porque é utilizada maior quantidade de solvente e a temperatura também é mais elevada. Nas SPM o valor médio obtido foi igual em todos os corredores, exceto nas SPM 5 e 6, em que foi superior. Este corredor situa-se ao centro do edifício, logo a temperatura é mais elevada e tem menos arejamento. Estas condições provocam o aumento da concentração de DMAc no ar ambiente nessa localização fabril.

A paragem ou arranque de máquinas durante a recolha também se demonstrou um parâmetro importante a considerar, visto que provocou o aumento do teor de DMAc no ar ambiente. Este fator demonstrou-se nos corredores entre as SPM 5 e 6 e SPM 7 e 8.

A técnica de recolha, embora se tenha manifestado eficiente, também pode ser um fator de erro importante a considerar. Durante as recolhas podem ocorrer casualidades que poderão alterar o resultado, nomeadamente caudal de recolha desajustado ou contaminação da amostra durante o método de análise no laboratório. Outras possíveis causas de emissões anormalmente elevadas são falhas no controle manual do sistema de exaustão.

Nas restantes áreas analisadas, a quantidade de recolhas efetuadas não é suficiente para uma análise coerente dos resultados e, por isso, optou-se por comparar estas áreas com outras semelhantes em termos de probabilidade de emissões de DMAc para o ar ambiente fabril.

Na sala de controlo na área DP, comparou-se os resultados com o painel da área SP, mostrando-se a comparação entre estes locais exequível devido ao valor médio obtido. Na sala de controlo, os resultados também podem ser influenciados pela sala de preparação de dispersões de pigmentos por proximidade geográfica.

Nos filtros prensa, o valor médio considerado foi igual ao menor valor médio obtido na área SP. Na abertura para a troca de panos dos filtros prensa, ao contrário do previsto, os resultados de concentração do solvente no ar ambiente foram reduzidos. O valor médio considerado correspondeu ao valor médio da sala de JET's. Concluiu-se que o método de recolha não é eficaz para a quantificação de picos de emissão de DMAc em períodos curtos. Logo, não se pode garantir que os valores resultantes da análise sejam representativos da concentração de pico efetivamente sentida.

No funcionamento de rotina do *Pan-dryer* na área SR obtiveram-se valores de DMAc no ar reduzidos pelo facto de este equipamento se encontrar localizado no exterior, num local bastante arejado. No momento em que o *Pan-dryer* era aberto para remoção de sólidos, seria expectável um pico da concentração de N,N-dimetilacetamida no ar. Contudo, o método de amostragem não se revelou ser o mais correto nesta situação, assim como na abertura dos filtros prensa, devido ao curto período de amostragem.

Na instalação piloto, por semelhança geográfica e funcional, comparou-se os resultados com os da área SP. Os resultados obtidos na instalação piloto foram inferiores porque a quantidade de solvente utilizado e a quantidade de máquinas de *spinning* também é inferior. Assim, a comparação desta área com a área SP acabou por não ser viável, sendo aconselhável a recolha de mais resultados de forma a concretizar uma análise nesta área. As recolhas durante o arranque da SPM devem ser feitas através de outro método mais eficaz para períodos curtos de amostragem, assim como na abertura do *Pan-dryer* e nos filtros prensa.

6 Proposta de Trabalho Futuro

Como possível trabalho futuro relativamente à recolha de DMAc do ar, propõe-se a implementação do método NIOSH 2004, com adsorção em tubos de sílica, que se tentou iniciar no âmbito do presente trabalho, mas que não foi possível por constrangimentos temporais. Propõe-se também o estudo do melhor solvente para a extração da DMAc da sílica, de forma a recuperar o máximo de DMAc possível sem haver perdas. Sugere-se também a análise do melhor método para realização das recolhas de DMAc no ar, entre o método atual e o método proposto pela NIOSH.

Com vista a continuar o trabalho elaborado, sugere-se também a determinação do tempo necessário para determinação da recuperação para os valores normais numa zona sujeita a um pico de emissões. Por exemplo, nos filtros prensa na área DP, quando se trocam os panos e no *Pan-dryer* na área SR, quando ocorre a abertura para remoção de sólidos. Assim, é necessário estudar qual o melhor método para obter estes resultados e qual o melhor equipamento para este estudo.

8 Referências

- [1] TAMINCO, “Dimethylacetamide,” *Technical Data Sheet*, Agosto 2008.
- [2] National Center for Biotechnology Information, “N,N-DIMETHYLACETAMIDE,” PubChem Compound Database, [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/31374>. [Acedido em 10 Dezembro 2015].
- [3] ECHA, *Background document for N,N-Dimethylacetamide (DMAC)*, 2012.
- [4] OCDE-SIDS, “N,N-DIMETHYLACETAMIDE (DMAC) CAS N°:127-19-5,” p. 95, 6-9 November 2001.
- [5] Merck and Co., Inc., O Índice Merck - Uma enciclopédia de substâncias químicas, drogas e produtos biológicos, S. Budavari, Ed., Whitehouse Station, 1996, p. 546.
- [6] J. Wiley e Sons, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª ed., vol. 1, New York, 1991, p. 161.
- [7] B. T. Freure, “Method for the purification of n,n-dimethylacetamide”. Patente US2953503 A, 20 Setembro 1970.
- [8] M. J. Gentilcore, “Purification of N,N-dimethylacetamide”. Patente US 6946060 B2, 2005.
- [9] W. Board, C. Whatley e R. Wooten , “Method for producing dimethylacetamide”. Patente US 3342862 A, 1967.
- [10] L. Perbellini, A. Princivale, M. Caivano e R. Montagna, “Biological monitoring of occupational exposure to N,N-dimethylacetamide with identification of a new metabolite,” *OCCUPATIONAL AND ENVIRONMENTAL MEDICINE*, p. 746–751, Novembro 2003.
- [11] L. Yan-yan e et al, “The impact of N, N-dimethylacetamide on the health of workers,” *Chinese journal of industrial hygiene and occupational diseases*, 2011.
- [12] J. C. Masson, *Acrylic Fiber Technology and Applications*, New York: Marcel Dekker Inc., 1995.
- [13] B. G. Frushour e R. S. Knorr, “Acrylic Fibers,” em *Handbook of Fiber Chemistry*, CRC Press, 2006, pp. 812-950.
- [14] FISIFE, SA, “FISIFE Your Creative Partner in Acrylic Fibers,” 20 Outubro 2015. [Online]. Available: <http://www.fisife.pt/gca/?id=25>. [Acedido em 20 Outubro 2015].
- [15] IHS, “Acrylic and Modacrylic Fibers-Chemical Economics Handbook (CEH),” Junho 2013. [Online]. Available: <https://www.ihs.com/products/acrylic-and-modacrylic-chemical-economics-handbook.html>. [Acedido em 14 Janeiro 2016].
- [16] Y. Qin, “Global Fibres Overview-Synthetic Fibres Raw Materials Committee Meeting at APIC 2014,” 16 Maio 2014. [Online]. Available: http://www.orbichem.com/userfiles/APIC%202014/APIC2014_Yang_Qin.pdf. [Acedido em 20 Dezembro 2016].
- [17] FISIFE S.A, “Portugal global,” Novembro 2010. [Online]. Available: http://www.portugalglobal.pt/PT/PortugalNews/NewsRoom/Documents/FISIFE_030111.pdf. [Acedido em 2 Dezembro 2015].
- [18] Vardhman Acrylics Ltd., “Acrylic Fiber Industry in India -Potential for Growth,” 17 Março 2015. [Online]. Available: <http://www.citiindia.com/pdf/MFTC-2015/Acrylic%20Fiber%20Industry%20in%20India%20-%20Potential%20for%20Growth-%20Mr%20Vivek%20Gupta,%20Vardhman%20Acrylics.pdf>. [Acedido em 5 Dezembro 2015].
- [19] FISIFE – Fibras Sintéticas de Portugal, SA, “Informações FISIFE,” Setembro 2006.

- [20] FISIFE- Fibras Sintéticas de Portugal, SA, “Manual A,” FISIFE, SA, Lavradio- Barreiro, 2015.
- [21] FISIFE-Fibras Sintéticas de Portugal, SA, “Manual de Acolhimento,” FISIFE, S.A, Lavradio- Barreiro, 2015.
- [22] M. Themudo, “Aplicação do método de Karl Fischer a materiais que só libertam água a temperaturas elevadas,” 1999.
- [23] Sigma Aldrich, “Basics of Karl Fischer Titration,” [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/titration/hydranal/learning-center/theory.html>. [Acedido em 28 01 2016].
- [24] SKC, “Step by Step Guide-An Introduction to Air Sampling,” 9 Novembro 2015. [Online]. Available: http://www.skcltd.com/images/pdfs/224-G1_Issue_E_Basic_Step_By_Step_Guide.pdf.
- [25] J. G. Requeijo e Z. L. Pereira, Qualidade: Planeamento e Controlo Estatístico de Processos, 2ª Edição ed., Caparica: FFCT-Fundação da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- [26] Merck Millipore, “FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA,” *N,N-Dimetilacetamida*, nº 17.1, 27 01 2016.
- [27] Monsanto Corporate, “Monitoring acrylic fiber workers for liver toxicity and exposure to dimethylacetamide: Assessing exposure to dimethylacetamide by air and biological monitoring,” *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, pp. 1093-1101, Setembro 1995.

9 Anexos

9.1 Propriedades Químicas e Físicas da N,N-dimetilacetamida

Tabela 9.1- Propriedades químicas e físicas da DMAc fonte: [1] [2]


Propriedade	Valor
Formula química	C ₄ H ₉ NO
Massa molecular	87,12036 g/mol
Aspeto	Límpido sem partículas em suspensão
Cor	Líquido Incolor
Odor	Leve odor a amoníaco
Ponto de ebulição	165-166°C
Ponto de fusão	-20°C
Solubilidade	Completamente miscível em água, éteres, esteres, cetonas e compostos aromáticos. Muito solúvel em compostos alifáticos insaturados e solubilidade limitada em alifáticos saturados.
Densidade relativa (água=1), 25°C	0,94
Massa específica, 20°C	942 kg/m ³
Densidade do vapor (ar=1)	3,01
Pressão de vapor 25°C	2 mmHg
Viscosidade 25°C	0,92 mPa.s
Tensão superficial 20°C	33,8 mN/m
Índice de refração (25°C)	1,4358

Tabela 9.2- Propriedades térmicas da DMAc fonte: [1]

Propriedades térmicas	Valor
Calor de combustão	25,45 kJ/mol
Energia livre de formação 25°C	288 kJ/mol
Calor de vaporização 25°C	53,245 kJ/mol
Calor específico 20°C	0,175 kJ/mol.K
Condutividade térmica 20°C	169,2 mW/(m.K)

9.2 Informação de Segurança

Tabela 9.3- Informações de segurança relativos à N,N-dimetilacetamida fonte: [26]

Perigos	
Pictograma	 GHS07 GHS08
Palavra de advertência	Perigo
Advertências de perigo	H312; H319; H332; H360D
Recomendações de prudência	Prevenção P271; P280; P260; P264 Reação P312; P305+P351+P338; P337+P311; P304+P340; P303+P352; P361 Armazenamento P405 Eliminação P501
Frases R	R20/21; R36; R61
Frases S	S53; S45
Autoignição	490°C [2]
Ponto de inflamação	70°C [2]
LD50 Ratazana (Oral)	5,830 mg/kg

9.3 Dedução da Equação Utilizada no Cálculo da Concentração de DMAc no Ar

A Equação 3.15 utilizada no cálculo da concentração do DMAc no ar pode ser deduzida do seguinte modo:

a) Como:

$$Abs \times F = C \text{ (}\mu\text{g/g)}$$

$$\text{Para } \rho_{\text{solução}} = 1$$

$$\text{Vem } C \text{ }\mu\text{g DMAc/cm}^3$$

Onde:

Abs- Absorvância

F- Fator

C- Concentração

ρ -Densidade

b) Quantidade de DMAc contido no ar amostrado:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ ————— } C \text{ mm}^3 \text{ DMAc}$$

$$50 \text{ cm}^3 \text{ ————— } x$$

$$x = 50 \times C \text{ }\mu\text{g DMAc} = 50 \times C \times 10^{-6} \text{ g DMAc}$$

Como:

$$\text{Massa molar (DMAc)} = 87 \text{ g/mol}$$

E 1 mol de DMAc ocupa o volume de 22,4 dm³ a PTN

$$87 \text{ g DMAc} \text{ ————— } 22,4 \text{ dm}^3$$

$$50 \times C \times 10^{-6} \text{ g} \text{ ————— } y$$

$$y(\text{dm}^3 \text{ DMAc PTN}) = \frac{22,4 \times 50 \times C \times 10^{-6}}{87}$$

c) Concentração de DMAc expressa em ppm (mm³ DMAc/dm³ ar)

$$V_{\text{ar}} \text{ (dm}^3\text{)} \text{ ————— } y \times 10^6 \text{ mm}^3 \text{ DMAc}$$

$$1 \text{ dm}^3 \text{ ————— } Z$$

$$Z(\text{mm}^3 \text{ DMAc/dm}^3 \text{ ar}) = \frac{22,4 \times 50 \times C \times 10^{-6}}{87 \times V_{\text{ar}}} \times 10^6$$

Onde:

V_{ar} - Volume de ar (dm³)

Substituindo C:

$$Z(mm^3 DMAc/dm^3 ar) = \frac{22.4 \times 50 \times Abs \times F}{87 \times V_{ar}}$$

Então a concentração de DMAc no ar pode ser calculada por:

$$[DMAc] (ppm) = 12,87 \times \frac{Abs \times F}{V_{ar}(dm^3)}$$

9.4 Tabelas Relativas ao Estudo Comparativo

Tabela 9.4- Resultados experimentais da concentração de ácido acético na N,N-dimetilacetamida

Data	Amostragem	DMAc Recuperado	DMAc Balanças DP	DMAc Fornecedor ²
17-11-2014	1	0,099	0,107	-
01-12-2014	2	0,130	0,110	-
16-12-2014	3	0,096	0,092	0,004
05-01-2015	4	0,058	0,061	0,003
20-01-2015	5	0,114	0,117	0,000
02-02-2015	6	0,100	0,070	0,002
16-02-2015	7	0,108	0,107	0,003
02-03-2015	8	0,110	0,110	0,002
16-03-2015	9	0,121	0,145	-
06-04-2015	10	0,094	0,095	0,001
20-04-2015	11	0,107	0,100	0,002
04-05-2015	12	0,075	0,080	0,007
18-05-2015	13	0,083	0,082	-
01-06-2015	14	0,094	0,096	0,005
15-06-2015	15	0,147	0,137	0,003
06-07-2015	16	0,105	0,109	0,000
20-07-2015	17	0,110	0,100	0,003
17-08-2015	18	0,119	0,120	-
07-09-2015	19	0,085	0,075	0,010
21-09-2015	20	0,110	0,113	0,001
05-10-2015	21	0,069	0,053	-
19-10-2015	22	0,090	0,088	-
02-11-2015	23	0,083	0,085	0,003
16-11-2015	24	0,126	0,117	-
07-12-2015	25	0,116	0,116	0,003
21-12-2015	26	0,112	0,110	0,004
04-01-2016	27	0,073	0,060	-
18-01-2016	28	0,051	0,063	-
01-02-2016	29	0,076	0,074	-
15-02-2016	30	0,109	0,111	-
Média (LC)		0,099	0,097	0,003

² A numeração das amostragens está de acordo com os valores existentes, ou seja, neste caso a amostragem nº1 corresponde ao primeiro valor existente (dia 16-12-2014).

Tabela 9.5- Resultados experimentais obtidos para a quantidade de água na N,N-dimetilacetamida

Data	Amostragem	DMAc Recuperado	DMAc Balanças DP³	DMAc Fornecedor⁴
17-11-2014	1	0,006	0,005	-
01-12-2014	2	0,007	0,006	-
16-12-2014	3	0,130	0,120	0,010
05-01-2015	4	0,003	0,003	0,001
20-01-2015	5	0,040	0,030	0,004
02-02-2015	6	0,006	-	0,014
16-02-2015	7	0,003	0,059	0,005
02-03-2015	8	0,046	0,016	0,003
16-03-2015	9	0,004	0,028	-
06-04-2015	10	0,000	0,000	0,005
20-04-2015	11	0,007	0,108	0,003
04-05-2015	12	0,004	0,007	0,004
18-05-2015	13	0,006	0,004	-
01-06-2015	14	0,010	0,009	0,003
15-06-2015	15	0,003	0,127	0,005
06-07-2015	16	0,002	0,002	0,002
20-07-2015	17	0,001	0,002	0,001
17-08-2015	18	0,009	0,003	-
07-09-2015	19	0,008	0,010	0,003
21-09-2015	20	0,008	0,006	0,004
05-10-2015	21	0,000	0,007	-
19-10-2015	22	0,004	0,005	-
02-11-2015	23	0,006	0,004	0,003
16-11-2015	24	0,004	0,003	-
07-12-2015	25	0,000	0,000	0,004
21-12-2015	26	0,002	0,001	0,007
04-01-2016	27	0,002	0,002	-
18-01-2016	28	0,003	0,001	-
01-02-2016	29	0,003	0,004	-
15-02-2016	30	0,004	0,003	-
Média (LC)		0,007	0,008	0,005

³ A numeração das amostragens está de acordo com os valores existentes, ou seja, neste caso a amostragem nº6 corresponde a dia 16-02-2015 e assim sucessivamente.

⁴ A numeração das amostragens está de acordo com os valores existentes, ou seja, neste caso a amostragem nº1 corresponde ao primeiro valor existente (dia 16-12-2014).

Tabela 9.6- Resultados experimentais da concentração de dimetilamina na N,N-dimetilacetamida

Data	Amostragem	DMAc Recuperado	DMAc Balanças DP	DMAc Fornecedor⁵
17-11-2014	1	9	5	-
01-12-2014	2	2	2	-
16-12-2014	3	4	3	4
05-01-2015	4	4	3	<1
20-01-2015	5	2	<1	<1
02-02-2015	6	2	2	<1
16-02-2015	7	3	2	<1
02-03-2015	8	2	3	<1
16-03-2015	9	13	10	-
06-04-2015	10	6	6	<1
20-04-2015	11	<1	<1	<1
04-05-2015	12	1	1	<1
18-05-2015	13	2	2	-
01-06-2015	14	2	0	<1
15-06-2015	15	1	2	<1
06-07-2015	16	3	3	<1
20-07-2015	17	2	2	<1
17-08-2015	18	3	3	-
07-09-2015	19	1	1	1
21-09-2015	20	5	4	1
05-10-2015	21	2	2	-
19-10-2015	22	4	5	-
02-11-2015	23	1	2	<1
16-11-2015	24	5	6	-
07-12-2015	25	3	3	<1
21-12-2015	26	4	2	<1
04-01-2016	27	6	5	-
18-01-2016	28	3	3	-
01-02-2016	29	4	6	-
15-02-2016	30	3	4	-
Média (LC)		3	3	<1

⁵ A numeração das amostragens está de acordo com os valores existentes, ou seja, neste caso a amostragem nº1 corresponde ao primeiro valor existente (dia 16-12-2014).

Tabela 9.7- Resultados experimentais da concentração de N.N-dimetilformamida na N,N-dimetilacetamida

Data	Amostragem	DMAc Recuperado	DMAc Balanças DP	DMAc Fornecedor⁶
17-11-2014	1	0,53	0,53	-
01-12-2014	2	0,50	0,49	-
16-12-2014	3	0,49	0,50	0,01
05-01-2015	4	0,55	0,55	0,00
20-01-2015	5	0,50	0,50	0,00
02-02-2015	6	0,48	0,47	0,00
16-02-2015	7	0,48	0,49	0,00
02-03-2015	8	0,40	0,41	0,00
16-03-2015	9	0,44	0,43	-
06-04-2015	10	0,42	0,42	0,00
20-04-2015	11	0,47	0,46	0,00
04-05-2015	12	0,43	0,43	0,00
18-05-2015	13	0,49	0,45	-
01-06-2015	14	0,38	0,37	0,00
15-06-2015	15	0,39	0,38	0,00
06-07-2015	16	0,39	0,39	0,00
20-07-2015	17	0,39	0,39	0,00
17-08-2015	18	0,40	0,40	-
07-09-2015	19	0,44	0,44	0,00
21-09-2015	20	0,51	0,52	0,00
05-10-2015	21	0,43	0,43	-
19-10-2015	22	0,44	0,43	-
02-11-2015	23	0,42	0,41	0,00
16-11-2015	24	0,43	0,44	-
07-12-2015	25	0,42	0,42	0,00
21-12-2015	26	0,42	0,42	0,00
04-01-2016	27	0,42	0,42	-
18-01-2016	28	0,46	0,46	-
01-02-2016	29	0,45	0,46	-
15-02-2016	30	0,50	0,49	-
Média (LC)		0,45	0,45	0,00

⁶ A numeração das amostragens está de acordo com os valores existentes, ou seja, neste caso a amostragem nº1 corresponde ao primeiro valor existente (dia 16-12-2014).

Tabela 9.8- Resultados experimentais obtidos para a determinação da concentração de ferro na N,N-dimetilacetamida

Data	Amostragem	DMAc Recuperado	DMAc Balanças DP	DMAc Fornecedor ⁷
17-11-2014	1	<0,03	<0,03	-
01-12-2014	2	<0,03	<0,03	-
16-12-2014	3	<0,03	<0,03	<0,03
05-01-2015	4	<0,03	<0,03	<0,03
20-01-2015	5	<0,03	<0,03	<0,03
02-02-2015	6	<0,03	<0,03	<0,03
16-02-2015	7	<0,03	<0,03	<0,03
02-03-2015	8	<0,03	<0,03	<0,03
16-03-2015	9	<0,03	<0,03	-
06-04-2015	10	<0,03	<0,03	<0,03
20-04-2015	11	<0,03	<0,03	<0,03
04-05-2015	12	<0,03	<0,03	<0,03
18-05-2015	13	<0,03	<0,03	-
01-06-2015	14	<0,03	<0,03	<0,03
15-06-2015	15	0,05	<0,03	<0,03
06-07-2015	16	<0,03	<0,03	<0,03
20-07-2015	17	<0,03	<0,03	<0,03
17-08-2015	18	<0,03	<0,03	-
07-09-2015	19	<0,03	<0,03	<0,03
21-09-2015	20	<0,03	<0,03	<0,03
05-10-2015	21	<0,03	0,05	-
19-10-2015	22	<0,03	<0,03	-
02-11-2015	23	<0,03	<0,03	<0,03
16-11-2015	24	<0,03	<0,03	-
07-12-2015	25	<0,03	<0,03	<0,03
21-12-2015	26	<0,03	<0,03	<0,03
04-01-2016	27	<0,03	<0,03	-
18-01-2016	28	<0,03	<0,03	-
01-02-2016	29	<0,03	<0,03	-
15-02-2016	30	<0,03	<0,03	-

⁷ A numeração das amostragens está de acordo com os valores existentes, ou seja, neste caso a amostragem nº1 corresponde ao primeiro valor existente (dia 16-12-2014).

Tabela 9.9- Resultados experimentais obtidos para o índice de refração da N,N-dimetilacetamida

Data	Amostragem	DMAc Recuperado	DMAc Balanças DP	DMAc Fornecedor⁸
17-11-2014	1	1,4361	1,4359	-
01-12-2014	2	1,4362	1,4360	-
16-12-2014	3	1,4356	1,4358	1,4353
05-01-2015	4	1,4359	1,4345	1,4361
20-01-2015	5	1,4360	1,4356	1,4359
02-02-2015	6	1,4359	1,4358	1,4357
16-02-2015	7	1,4360	1,4359	1,4360
02-03-2015	8	1,4358	1,4355	1,4356
16-03-2015	9	1,4358	1,4359	-
06-04-2015	10	1,4359	1,4356	1,4359
20-04-2015	11	1,4356	1,4357	1,4359
04-05-2015	12	1,4358	1,4357	1,4359
18-05-2015	13	1,4359	1,4358	-
01-06-2015	14	1,4357	1,4358	1,4358
15-06-2015	15	1,4358	1,4358	1,4356
06-07-2015	16	1,4361	1,4359	1,4358
20-07-2015	17	1,4358	1,4355	1,4359
17-08-2015	18	1,4360	1,4359	-
07-09-2015	19	1,4359	1,4359	1,4359
21-09-2015	20	1,4358	1,4358	1,4359
05-10-2015	21	1,4359	1,4358	-
19-10-2015	22	1,4357	1,4358	-
02-11-2015	23	1,4357	1,4357	1,4359
16-11-2015	24	1,4358	1,4358	-
07-12-2015	25	1,4357	1,4357	1,4358
21-12-2015	26	1,4357	1,4357	1,4358
04-01-2016	27	1,4358	1,4358	-
18-01-2016	28	1,4358	1,4358	-
01-02-2016	29	1,4359	1,4359	-
15-02-2016	30	1,4359	1,4359	-
Média (LC)		1,4359	1,4357	1,4358

⁸ A numeração das amostragens está de acordo com os valores existentes, ou seja, neste caso a amostragem nº1 corresponde ao primeiro valor existente (dia 16-12-2014).

Tabela 9.10-Resultados experimentais obtidos da cor APHA do solvente DMAc

Data	Amostragem	DMAc Recuperado	DMAc Balanças DP	DMAc Fornecedor⁹
17-11-2014	1	<5	<5	-
01-12-2014	2	<5	<5	-
16-12-2014	3	<5	<5	<5
05-01-2015	4	<5	<5	<5
20-01-2015	5	<5	<5	<5
02-02-2015	6	<5	<5	<5
16-02-2015	7	<5	<5	<5
02-03-2015	8	<5	<5	<5
16-03-2015	9	<5	<5	-
06-04-2015	10	<5	<5	<5
20-04-2015	11	<5	<5	<5
04-05-2015	12	<5	<5	<5
18-05-2015	13	<5	<5	-
01-06-2015	14	<5	<5	<5
15-06-2015	15	<5	<5	<5
06-07-2015	16	<5	<5	<5
20-07-2015	17	<5	<5	<5
17-08-2015	18	<5	<5	-
07-09-2015	19	<5	<5	<5
21-09-2015	20	<5	<5	<5
05-10-2015	21	<5	<5	-
19-10-2015	22	<5	<5	-
02-11-2015	23	<5	<5	<5
16-11-2015	24	<5	<5	-
07-12-2015	25	<5	<5	<5
21-12-2015	26	<5	<5	<5
04-01-2016	27	<5	<5	-
18-01-2016	28	<5	<5	-
01-02-2016	29	<5	<5	-
15-02-2016	30	<5	<5	-

⁹ A numeração das amostragens está de acordo com os valores existentes, ou seja, neste caso a amostragem nº1 corresponde ao primeiro valor existente (dia 16-12-2014).

Tabela 9.11-Resultados experimentais obtidos para a quantidade de sólidos, em percentagem, na DMAc

Data	Amostragem	DMAc Recuperado	DMAc Balanças DP	DMAc Fornecedor¹⁰
16-03-2015	1	0,00	0,00	-
06-04-2015	2	0,00	0,00	0,00
20-04-2015	3	0,00	0,00	0,00
04-05-2015	4	0,00	0,00	0,00
18-05-2015	5	0,00	0,00	-
01-06-2015	6	0,00	0,00	0,00
15-06-2015	7	0,00	0,00	0,00
06-07-2015	8	0,00	0,00	0,00
20-07-2015	9	0,01	0,00	0,00
17-08-2015	10	0,00	0,00	-
07-09-2015	11	0,00	0,00	0,00
21-09-2015	12	0,00	0,00	0,00
05-10-2015	13	0,01	0,00	-
19-10-2015	14	0,00	0,00	-
02-11-2015	15	0,00	0,00	0,00
16-11-2015	16	0,01	0,01	-
07-12-2015	17	0,00	0,00	0,00
21-12-2015	18	0,00	0,00	0,00
04-01-2016	19	0,00	0,00	-
18-01-2016	20	0,00	0,00	-
01-02-2016	21	0,00	0,00	-
15-02-2016	22	0,00	0,00	-

¹⁰ A numeração das amostragens está de acordo com os valores existentes, ou seja, neste caso a amostragem nº1 corresponde ao primeiro valor existente (dia 06-04-2015).

9.5 Tabelas Relativas às Emissões de DMAc para o Ar

9.5.1 Área de Extrusão (SP)

Tabela 9.12- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar na sala de JET's da área SP

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
17-01-2012	1	3
10-02-2012	2	3
07-03-2012	3	2
10-04-2012	4	2
17-05-2012	5	2
20-06-2012	6	1
24-07-2012	7	2
27-08-2012	8	1
19-09-2012	9	2
20-11-2012	10	3
15-10-2012	11	2
15-10-2012	12	2
21-12-2012	13	2
11-01-2013	14	4
22-02-2013	15	4
21-03-2013	16	3
26-04-2013	17	3
08-05-2013	18	2
25-06-2013	19	4
25-07-2013	20	2
28-08-2013	21	3
17-09-2013	22	2
18-10-2013	23	4
13-11-2013	24	4
18-12-2013	25	3
24-01-2014	26	1
25-02-2014	27	5
25-03-2014	28	2
30-04-2014	29	4
30-05-2014	30	2
18-06-2014	31	2
22-07-2014	32	2
26-08-2014	33	2
24-09-2014	34	3
28-10-2014	35	2
28-11-2014	36	7
29-12-2014	37	5
12-01-2015	38	3
27-02-2015	39	3
17-03-2015	40	2
16-04-2015	41	1

Caracterização de Solvente usado na Produção de Fibras Acrílicas e Análise do Impacto das suas Emissões em Ambiente Fabril

20-05-2015	42	4
15-06-2015	43	6
16-07-2015	44	8
17-07-2015	45	5
13-08-2015	46	2
09-09-2015	47	3
24-09-2015	48	7
08-10-2015	49	2
30-10-2015	50	3
10-11-2015	51	6
23-11-2015	52	2
09-12-2015	53	2
22-12-2015	54	3
06-01-2016	55	3
20-01-2016	56	3
10-02-2016	57	5
19-02-2016	58	3
Média (LC)		3

Tabela 9.13- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar na sala de Preparação de Dispersões de Pigmentos da área SP

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
18-01-2012	1	5
23-02-2012	2	5
07-03-2012	3	7
12-04-2012	4	4
18-05-2012	5	4
18-06-2012	6	4
25-07-2012	7	4
29-08-2012	8	3
20-09-2012	9	7
07-11-2012	10	5
17-10-2012	11	4
26-12-2012	12	3
08-01-2013	13	5
21-02-2013	14	6
19-03-2013	15	6
22-04-2013	16	6
15-05-2013	17	7
24-05-2013	18	5
24-06-2013	19	10
24-07-2013	20	3
27-08-2013	21	2
20-09-2013	22	2
21-10-2013	23	5
12-11-2013	24	6
11-12-2013	25	3

Caracterização de Solvente usado na Produção de Fibras Acrílicas e Análise do Impacto das suas Emissões em Ambiente Fabril

28-01-2014	26	1
24-02-2014	27	2
21-03-2014	28	2
29-04-2014	29	2
29-05-2014	30	3
17-06-2014	31	2
23-07-2014	32	2
22-08-2014	33	2
25-09-2014	34	2
23-10-2014	35	2
27-11-2014	36	2
17-12-2014	37	4
13-01-2015	38	2
26-02-2015	39	2
17-03-2015	40	3
16-05-2015	41	9
22-04-2015	42	4
22-05-2015	43	5
15-06-2015	44	3
16-07-2015	45	4
14-08-2015	46	5
14-09-2015	47	3
09-10-2015	48	2
30-10-2015	49	2
12-11-2015	50	5
20-11-2015	51	3
03-12-2016	52	2
17-12-2016	53	7
12-01-2016	54	2
25-01-2016	55	2
10-02-2016	56	1
19-02-2016	57	1
Média (LC)		4

Tabela 9.14- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no Painel da área SP

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
17-01-2012	1	4
23-02-2012	2	7
06-03-2012	3	4
12-04-2012	4	3
18-05-2012	5	3
21-06-2012	6	3
23-07-2012	7	3
28-08-2012	8	4
18-09-2012	9	2
07-11-2012	10	10

Caracterização de Solvente usado na Produção de Fibras Acrílicas e Análise do Impacto das suas Emissões em Ambiente Fabril

20-11-2012	11	3
15-10-2012	12	2
21-12-2012	13	4
09-01-2013	14	6
20-02-2013	15	3
18-03-2013	16	3
26-04-2013	17	2
23-05-2013	18	5
24-06-2013	19	4
23-07-2013	20	3
26-08-2013	21	1
18-09-2013	22	1
18-10-2013	23	2
14-11-2013	24	3
09-12-2013	25	1
22-01-2014	26	2
26-02-2014	27	3
25-03-2014	28	2
30-04-2014	29	3
29-05-2014	30	4
17-06-2014	31	2
21-07-2014	32	2
22-08-2014	33	3
25-09-2014	34	3
27-10-2014	35	3
27-11-2014	36	3
16-12-2014	37	6
12-01-2015	38	3
25-02-2015	39	3
17-03-2015	40	3
17-04-2015	41	3
19-05-2015	42	4
16-06-2015	43	6
14-07-2015	44	4
14-08-2015	45	5
11-09-2015	46	5
29-09-2015	47	1
09-10-2015	48	0
29-10-2015	49	2
09-11-2015	50	5
19-11-2015	51	3
02-12-2015	52	2
16-12-2015	53	2
05-01-2016	54	4
20-01-2016	55	4
11-02-2016	56	3

22-02-2016	57	1
Média (LC)		3

Tabela 9.15- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 1 e 2 da área SP

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
24-02-2012	1	7
15-05-2012	2	7
22-06-2012	3	5
07-11-2012	4	2
17-10-2012	5	2
09-01-2013	6	5
22-03-2013	7	3
22-07-2013	8	6
13-11-2013	9	8
10-12-2013	10	5
25-02-2014	11	2
23-05-2014	12	3
21-08-2014	13	4
29-09-2014	14	2
13-01-2015	15	4
25-02-2015	16	4
19-03-2015	17	4
21-05-2015	18	9
25-05-2015	19	8
26-05-2015	20	11
15-07-2015	21	9
13-08-2015	22	6
15-09-2015	23	5
28-09-2015	24	1
07-10-2015	25	2
04-11-2015	26	3
04-12-2015	27	6
11-01-2016	28	2
24-02-2016	29	1
Média (LC)		5

Tabela 9.16- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 3 e 4 da área SP

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
18-01-2012	1	3
21-03-2012	2	5
16-05-2012	3	6
23-07-2012	4	3
10-09-2012	5	2
27-12-2012	6	4

Caracterização de Solvente usado na Produção de Fibras Acrílicas e Análise do Impacto das suas Emissões em Ambiente Fabril

25-02-2013	7	9
26-02-2013	8	12
27-02-2013	9	7
23-04-2013	10	6
03-07-2013	11	5
23-07-2013	12	6
10-09-2013	13	3
12-11-2013	14	6
20-03-2014	15	2
05-05-2014	16	4
23-07-2014	17	2
23-10-2014	18	4
29-12-2014	19	3
22-04-2015	20	4
16-06-2015	21	6
20-08-2015	22	8
11-09-2015	23	12
18-09-2015	24	4
25-09-2015	25	9
07-10-2015	26	2
26-10-2015	27	1
06-11-2015	28	6
03-12-2015	29	6
26-01-2016	30	4
03-02-2016	31	3
Média (LC)		5

Tabela 9.17- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 5 e 6 da área SP

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
18-01-2012	1	5
21-03-2012	2	6
27-08-2012	3	7
14-09-2012	4	3
07-01-2013	5	7
20-02-2013	6	3
20-03-2013	7	14
25-03-2013	8	4
24-04-2013	9	5
26-06-2013	10	5
13-09-2013	11	4
21-10-2013	12	4
20-12-2013	13	1
23-12-2013	14	4

Caracterização de Solvente usado na Produção de Fibras Acrílicas e Análise do Impacto das suas Emissões em Ambiente Fabril

26-02-2014	15	1
19-06-2014	16	2
26-08-2014	17	3
01-12-2014	18	7
14-01-2015	19	10
15-01-2015	20	8
19-03-2015	21	3
18-06-2015	22	8
13-08-2015	23	4
15-09-2015	24	5
22-09-2015	25	3
29-10-2015	26	4
16-11-2015	27	12
18-11-2015	28	5
15-12-2015	29	4
16-12-2015	30	5
29-12-2016	31	5
30-12-2016	32	9
19-01-2016	33	14
22-01-2016	34	5
Média (LC)		6

Tabela 9.18- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 7 e 8 da área SP

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
28-02-2012	1	3
10-04-2012	2	5
20-07-2012	3	3
20-07-2012	4	3
20-07-2012	5	3
20-11-2012	6	7
20-03-2013	7	14
16-05-2013	8	3
16-05-2013	9	3
28-08-2013	10	5
16-10-2013	11	7
21-01-2014	12	2
21-01-2014	13	2
21-01-2014	14	2
21-01-2014	15	2
21-01-2014	16	2
27-05-2014	17	4
19-06-2014	18	3
22-07-2014	19	3
24-09-2014	20	2
27-10-2014	21	3

Caracterização de Solvente usado na Produção de Fibras Acrílicas e Análise do Impacto das suas Emissões em Ambiente Fabril

17-12-2014	22	14
31-12-2014	23	8
27-02-2015	24	4
17-04-2015	25	4
20-05-2015	26	10
21-05-2015	27	8
15-07-2015	28	12
20-07-2015	29	7
19-08-2015	30	5
19-08-2015	31	5
09-09-2015	32	4
10-09-2015	33	5
22-09-2015	34	6
17-11-2015	35	4
15-12-2016	36	5
07-01-2016	37	6
10-02-2016	38	4
Média (LC)		5

Tabela 9.19- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no corredor entre as SPM 9 e 10 da área SP

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
09-04-2012	1	3
22-06-2012	2	5
28-08-2012	3	3
17-10-2012	4	3
27-12-2012	5	4
20-03-2013	6	4
14-05-2013	7	4
26-08-2013	8	3
29-01-2014	9	2
20-03-2014	10	2
06-05-2014	11	4
20-08-2015	12	5
28-08-2015	13	4
10-09-2015	14	3
25-09-2015	15	6
30-09-2015	16	1
17-02-2016	17	1
Média (LC)		3

9.5.2 Área de Preparação do Xarope (DP)

Tabela 9.20- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar na Sala de Controlo da área DP

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
01-10-2015	1	1
15-10-2015	2	2
02-11-2015	3	3
16-11-2015	4	6
01-12-2015	5	3
14-12-2015	6	2
05-01-2016	7	3
19-01-2016	8	3
02-02-2016	9	2
11-02-2016	10	3
Média (LC)		3

Tabela 9.21- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar nos filtros prensa, em funcionamento normal, da área DP

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
06-10-2015	1	1
03-11-2015	2	4
18-11-2015	3	5
02-12-2015	4	3
11-01-2016	5	4
15-02-2016	6	1
Média (LC)		3

Tabela 9.22- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar nos filtros prensa, na abertura e troca de panos, da área DP

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
13-10-2015	1	1
20-10-2015	2	1
02-11-2015	3	4
28-12-2015	4	3
25-01-2016	5	4
02-02-2016	6	2
Média (LC)		3

9.5.3 Área de Recuperação de Solvente (SR)

Tabela 9.23- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar junto ao *Pan-Dryer*, funcionamento normal, da área SR

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
02-10-2015	1	1
14-10-2015	2	1
23-11-2015	3	2
22-01-2016	4	2
03-02-2016	5	2
Média (LC)		2

Tabela 9.24- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar junto ao *Pan-Dryer*, durante a abertura, da área SR

Data	Amostragem	[DMAc] no ar (ppm)
15-10-2015	1	1
06-11-2015	2	13
04-12-2015	3	49
13-01-2016	4	3
17-02-2016	5	2
Média (LC)		14

9.5.4 Instalação Piloto

Tabela 9.25- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar na SPM, em funcionamento cruzeiro, da instalação piloto

Data		[DMAc] no ar (ppm)
0		
08-10-2015	1	0,3
12-11-2015	2	4
01-12-2015	3	3
28-01-2016	4	4
19-02-2016	5	1
Média (LC)		2

Tabela 9.26- Valores experimentais obtidos para a concentração de N,N-dimetilacetamida no ar no arranque da SPM da instalação piloto

Data		[DMAc] no ar (ppm)
0		
03-11-2015	1	4
21-12-2015	2	1
27-01-2016	3	3
Média (LC)		3